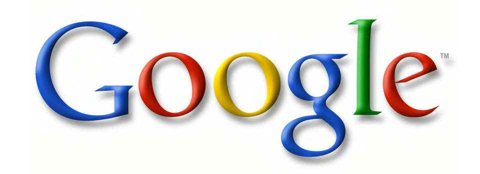
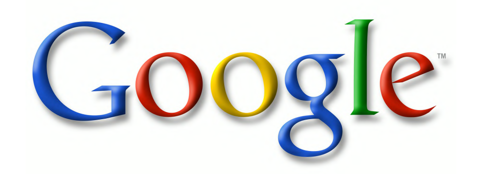
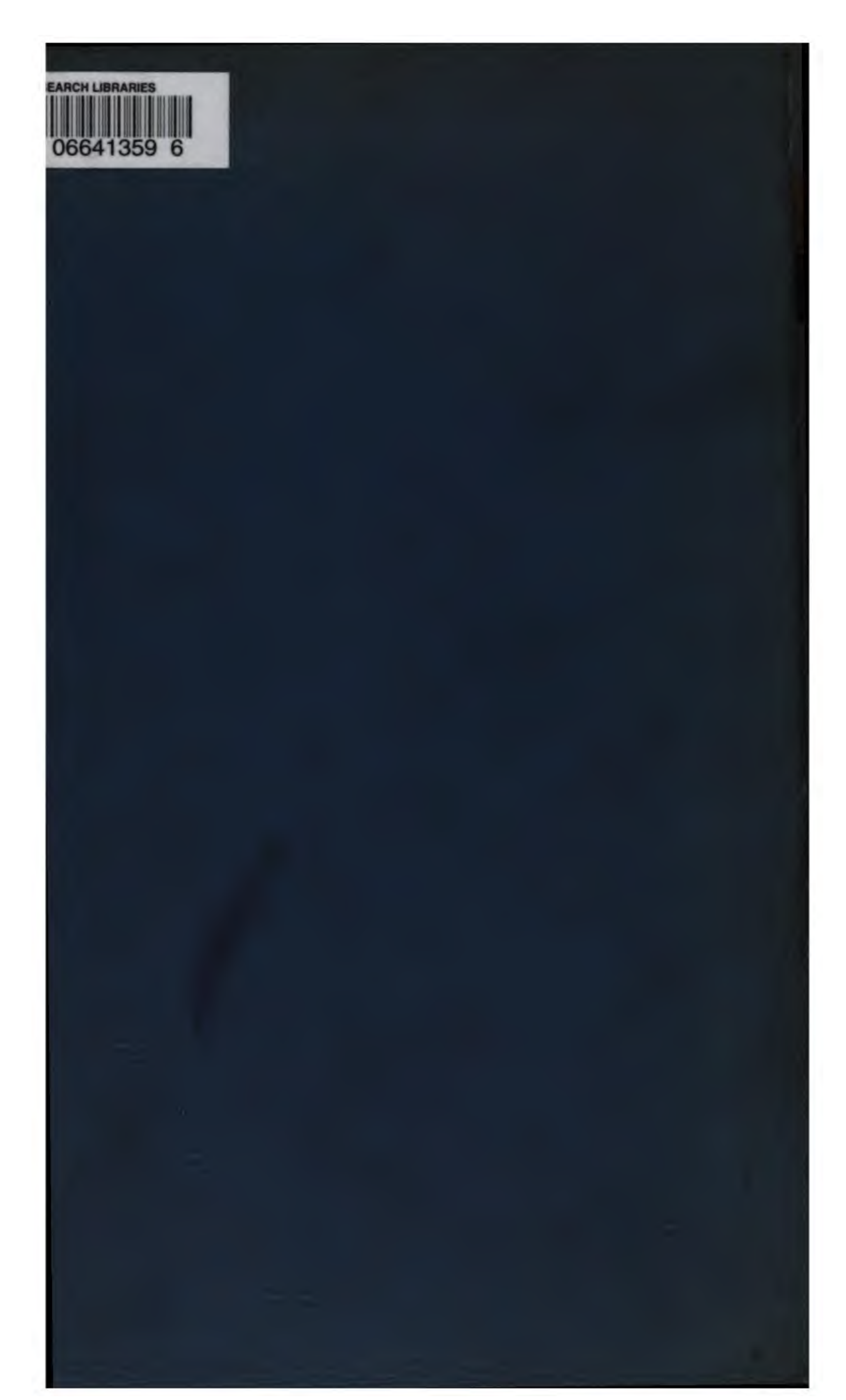
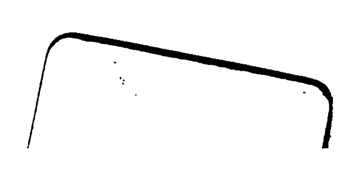
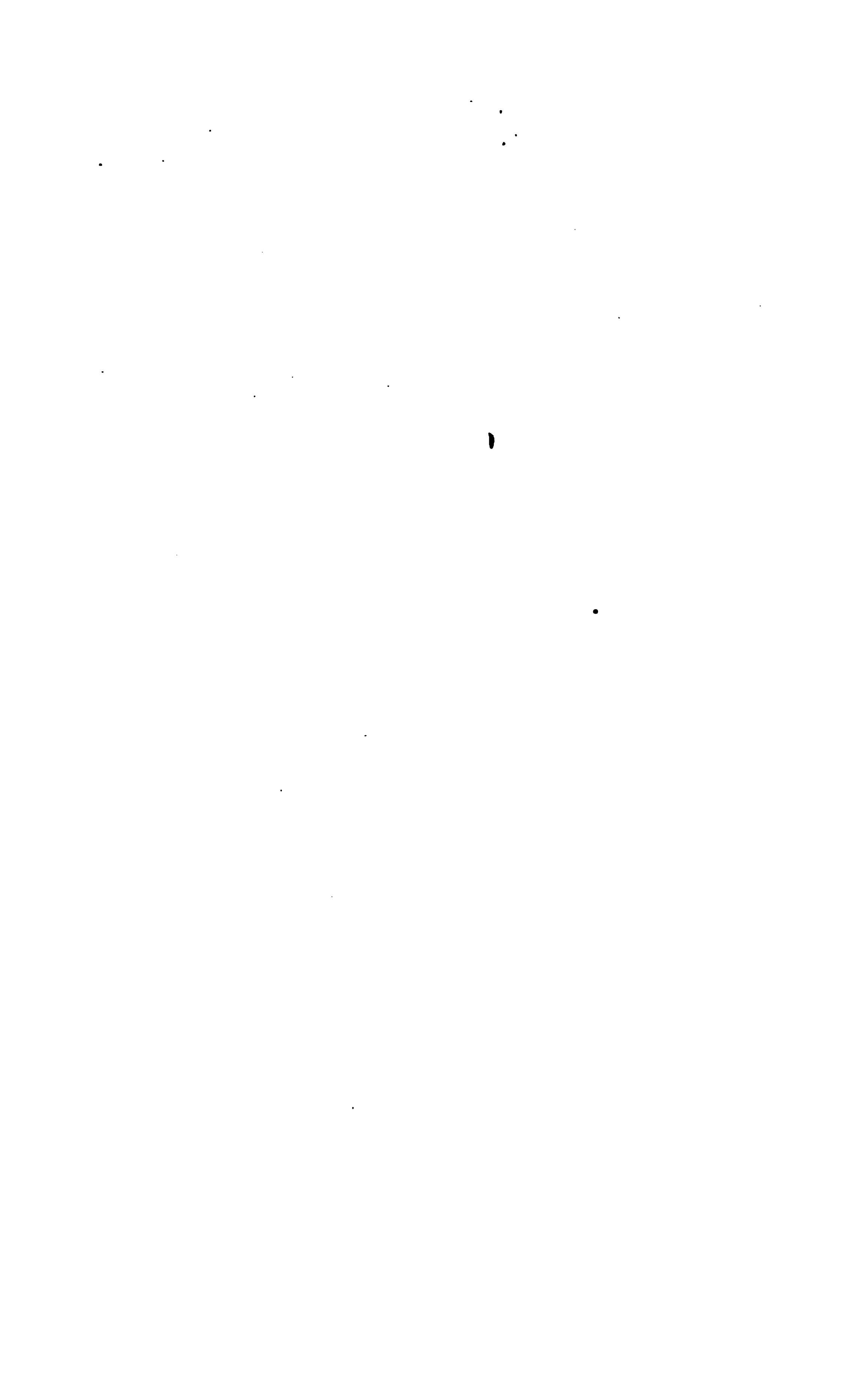


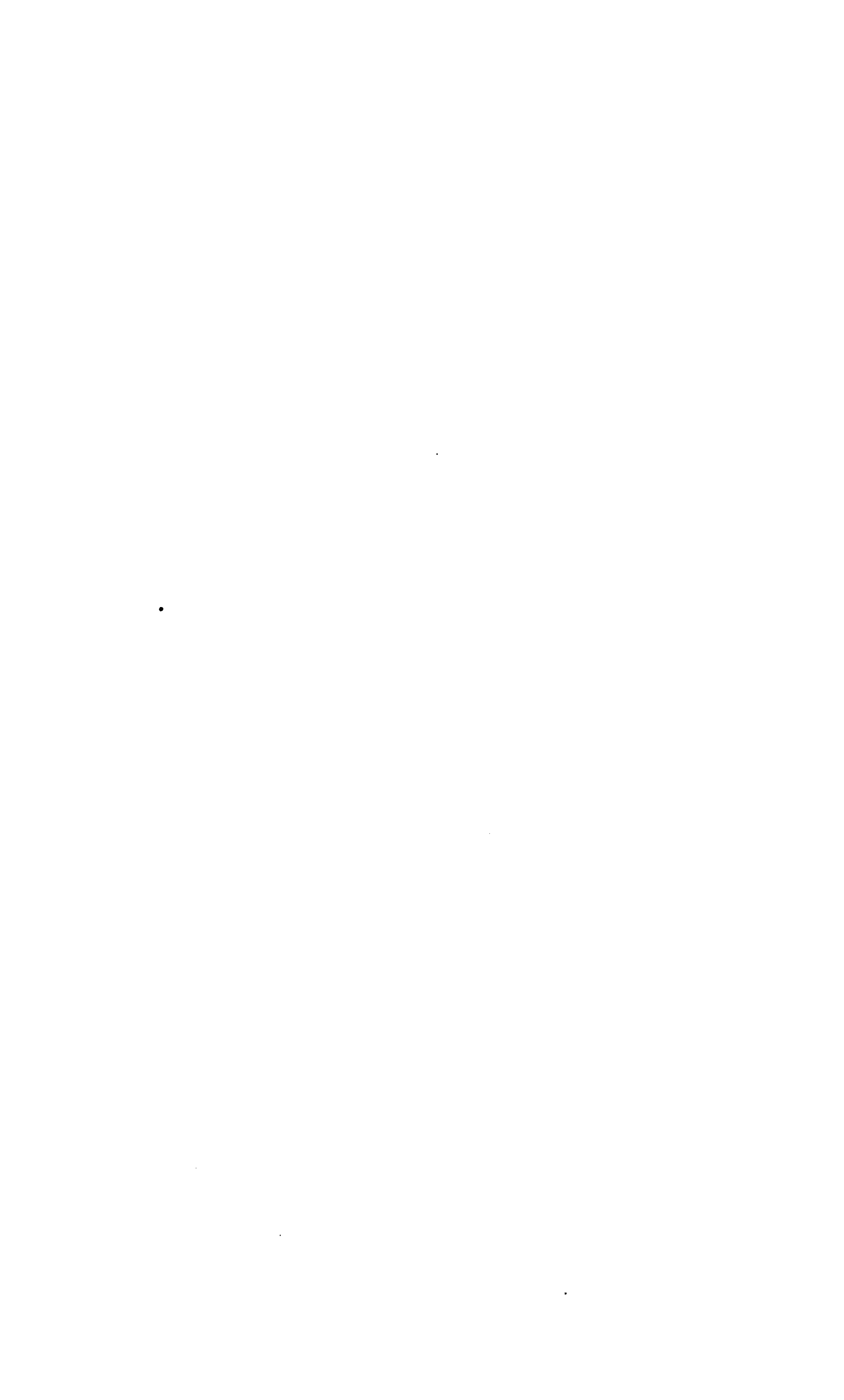



EARCH LIBRARIES
06641359 6









DIE DARSTELLUNG

DER

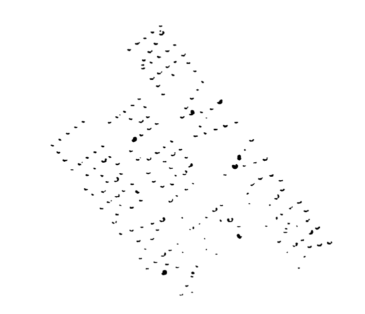
SELTENEN ERDEN

VON

DR. C. RICHARD BÖHM

ZWEITER BAND





LEIPZIG
VERLAG VON VEIT & COMP.
1905

Achter Abschnitt.

Neunter Abschnitt.

Zehnter Abschnitt.

Elfter Abschnitt.

Zwölfter Abschnitt.

Dreizehnter Abschnitt.

Vierzehnter Abschnitt.

Fünfzehnter Abschnitt.

Sechzehnter Abschnitt.

Siebzehnter Abschnitt.

Sechster Abschnitt.

Trennung der seltenen Erden von anderen Metallen.

Im allgemeinen macht es keine besonderen Schwierigkeiten, die seltenen Erden von anderen Metallen zu befreien, so daß man mit Schwefelwasserstoff-, Ammoniak- und Oxalsäurefällungen den gewünschten Zweck erreicht. Für die quantitative Analyse derjenigen Mineralien, welche solche Erden enthalten, sind jedoch die Bedingungen für ein Gelingen der vollständigen Trennung oft ganz bestimmte, so daß es gerechtfertigt erscheint, im folgenden der quantitativen Analyse der Mineralien eine genaue Beschreibung der üblichen Trennungsmethoden voranzuschicken.

Alkalien. Von den Alkalien kann man die seltenen Erden leicht durch Ammoniak[1] befreien, jedoch ist es empfehlenswert und bei den Doppelsulfaten sogar erforderlich, den Niederschlag nach dem Auswaschen zu lösen und abermals mit Ammoniak abzuscheiden. Heißes Wasser beschleunigt das Auswaschen[2] der Hydroxyde. Ling[3] und Wenghöffer[4] prüften Thornitrat durch Ausfällen mit NH_3 auf Alkalien.

---

[1] Des Ammoniaks bedienten sich für Cerit- und Ytteriterden: 1864 Popp, L. A. **131**, S. 180—181; 1875 Bührig, J. pr. (2), **12**, S. 237; 1882 Brauner, Mhft. Ch. **3**, S. 499; 1886 Nordenskiöld, C. r. (4) **103**, p. 797; 1890 Bäckström, Z. f. K. **16**, S. 83—86 bei der Analyse des Mosandrits und Johnstrupits; 1890 Cleve, Z. f. K. **16**, S. 362—363 bei der Wöhleritanalyse; 1894 Dennis und Magee, Z. an. **7**, S. 250 — Cer; 1900 Urbain, An. Chim. **19**, p. 184. — Thorium: 1882 Nilson, Ber. **15**, 2, S. 2525 — Zirkon; 1876 Hornberger, L. A. **181**, S. 233; 1889 Bailey, Ch. N. **60**, p. 6; Z. alyt. 1890, **29**, S. 743; C. C. 1889, S. 311—312.

[2] Dennis und Magee (a. a. O.) wuschen ein Cer so lange aus, bis 1 l Waschflüssigkeit beim Verdampfen keinen Rückstand hinterließ.

[3] Ling, Chem. Ztg. 1895, S. 1468.

[4] Wenghöffer, B. Pharm. 1897, Heft 3, S. 89.

Bei der Orthitanalyse schied Engström[1] die Alkalien gleich zu Anfang mit Schwefelammonium ab. Handelt es sich nur um Ammonsalze, so kann man auch mit Oxalsäure[2] fällen.[3] Dieses Fällungsmittel darf aber keine Verwendung finden, sobald die Alkalien — Kalium und Natrium — zugegen sind, da hierbei Doppeloxalate entstehen, die nach dem Verglühen Alkalicarbonate einschließen, welche man erst mühsam mit Wasser extrahieren müßte. Bei den Doppelsalzen machte Scheerer[4] zuerst diese Beobachtung. Bahr und Bunsen[5] bestätigten die Angaben Scheerers, vgl. auch die Methode der Kaliumdoppelsulfate, Bd. I.

Caesium und Zirkon trennten Wells und Foote[6] durch Fällen der Sulfatlösung mit Ammoniak, während Meyer und Jacoby[7] bei der Analyse des Rubidiumcerinitrats Oxalsäure als Fällungsmittel verwendeten.

Durch Abscheidung der Hydroxyde mittels Ätzalkalien sollen die Niederschläge der Ytteriterden stets Alkali mehr oder weniger enthalten.[8]

Magnesium. Versetzt man eine neutrale Magnesiumsalzlösung bei Abwesenheit von Ammonsalzen mit Ammoniak, so entsteht eine weiße gallertartige Fällung von Magnesiumhydroxyd. Die Fällung ist aber keineswegs quantitativ; in verdünnter Lösung, bei Anwendung von nur wenig überschüssigem Ammoniak, fällt nur ein sehr kleiner Teil, bei etwas größerem Überschuß an Ammoniak fällt mehr, und bei sehr großem Überschuß des letzteren fällt der größte Teil des Magnesiums als Hydroxyd aus, aber quantitativ wird die Fällung nie. Ganz anders verhält sich das Magnesium bei Gegenwart von Ammonsalzen; es entsteht in diesem Falle durch Ammoniak, auch wenn dieses in sehr großem Überschuß vorhanden ist, in der Kälte keine Fällung und in der Hitze eine solche nur bei sehr großer Ammoniakkonzentration. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$MgCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl.$$

[1] Engström, Dissertation Upsala 1877; Z. f. K. 1879, 3, S. 191—193.

[2] Nach Koppel (Die Chemie des Thoriums) dürfen beim Thorium bis 10% HCl vorhanden sein.

[3] Bührig, J. pr. 1875, (2) **12**, S. 237.

[4] Scheerer, Pg. A. 1840, **51**, S. 467—468 u. 473; J. pr. **22**, S. 463.

[5] Bahr und Bunsen, L. A. 1866, **137**, S. 1—2; J. pr. 1866, **99**, S. 274.

[6] Wells und Foote, Z. an. 1895, **10**, S. 435.

[7] Meyer und Jacoby, Z. an. 1901, **27**, S. 371; Jacoby, Dis., Berlin, S. 32.

[8] Popp, L. A. 1864, **131**, S. 180—181.

Bei Gegenwart von viel Ammonsalz verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung von rechts nach links, und zwar quantitativ; bei Gegenwart von viel Ammoniak verläuft sie von links nach rechts, jedoch nie vollständig.

Die zweiwertigen Metalle der Schwefelammongruppe verhalten sich Ammoniak gegenüber ganz wie das Magnesium, anders dagegen die dreiwertigen Metalle dieser Gruppe, diese werden quantitativ als Hydroxyde durch Ammoniak, selbst bei Gegenwart von Ammonsalz gefällt.[1] Uran wird nicht als Hydroxyd, sondern als Ammoniumuranat gefällt.

Die Ursachen dieses eigentümlichen Verhaltens, welche früher mit komplexen Verbindungen in Zusammenhang gebracht wurden, klärte Lovén[2] auf, in neuester Zeit Treadwell[3], Herz und Muhs.[4]

Aus diesen Gründen ist es direkt falsch, Magnesium von den seltenen Erden durch Ammoniak ohne den erforderlichen Zusatz von Ammonsalzen zu trennen, was manche Chemiker unberücksichtigt ließen.[5] Engström[6] behandelte bei der Orthitanalyse die Lösung zuerst mit Schwefelammonium, wodurch Magnesium in Lösung bleibt, falls genügend Ammonsalz vorhanden ist. Hermann[7] fällte die Erden mit Phosphorsäure und will hiermit den gleichen Zweck erreicht haben.

Der Oxalsäure bedienten sich als Fällungsmittel für die seltenen Erden: Damour (a. a. O. Mangan, 1852), Blomstrand[8], Muthmann und Roelig[9], Urbain[10], Meyer und Jacoby.[11]

Die Fällung geschieht in sauren Lösungen und bei an-

[1] Treadwell, Qualitative Analyse, 1904, S. 48.

[2] Lovén, Z. an. 1896, **11**, S. 404.

[3] Treadwell, Z. an. 1903, **37**, S. 326.

[4] Herz und Muhs, Z. an. 1904, **38**, S. 138.

[5] Hermann, J. pr. 1844, **31**, S. 90 — bei der Äschynitanalyse; Bahr und Bunsen, L. A. 1866, **137**, S. 2; J. pr. 1866, **99**, S. 274 — bei den Yttererden.

[6] Engström, Dissertation Upsala 1877; Z. f. K. 1879, **3**, S. 191—198.

[7] Hermann, J. pr. 1843, **30**, S. 197.

[8] Blomstrand, Geol. Fören. Förhdl. 1887, **9**, p. 160; Z. f. K. 1889, **15**, S. 99—102.

[9] Muthmann und Roelig, Ber. 1898, S. 1722; Roelig, Dissertation, Universität München, S. 39.

[10] Urbain, An. Chim. 1900, **19**, S. 184.

[11] Meyer und Jacoby, Z. an. 1901, **27**, S. 373—374 u. S. 385; Jacoby, Dissertation, Universität Berlin, S. 39 u. 70.

haltender Erwärmung; in neutralen Lösungen sowie mit Ammonoxalat entstehen bei der Analyse Fehler (Blomstrand, Monazit- und Xenotimanalyse; Meyer und Jacoby, Analyse von Cerimagnesiumnitrat und Thoriummagnesiumnitrat).

Da Lanthanoxalat in Säuren leicht löslich ist, kann man für quantitative Zwecke diese Erde nicht mit Oxalsäure aus saurer Lösung fällen. Muthmann und Roelig (a. a. O.) empfehlen daher nach Zusatz von Chlorammonium die Fällung mit Ammonoxalat.

Falls kein Kalk zugegen ist, läßt sich die quantitative Bestimmung der Cerit- und Ytteriterden (Thorium und Zirkon nicht, da deren Oxalate in Ammonoxalat löslich sind) jedenfalls auch mit Ammonoxalat ausführen, wie dieses Treadwell[1] für Calcium und Magnesium angibt. Während 1 Teil Magnesiumoxalat in 1500 Teilen kalten und 1300 Teilen kochenden Wassers löslich ist, löst sich dasselbe leicht in überschüssigem Ammonoxalat unter Bildung eines komplexen Salzes. Daher muß die Trennung in stark verdünnter Lösung bei Gegenwart eines Überschusses von Ammonoxalat vorgenommen werden.

Aluminium. Für die Trennung der seltenen Erden von Thonerde kommt hauptsächlich das Verhalten der Oxalsäure in Betracht, entweder durch direkte Fällung der schwach sauren Lösungen mittels dieser Säure[2] oder durch Digestion der Hydrate mit derselben in der Wärme.[3] Hillebrand konnte durch längeres Digerieren eines sehr reinen Didymhydroxydes mit Oxalsäure aus 1,0626 g=0,0044 g Thonerde extrahieren. Nach Bührig[4] soll man (Ce) mit einem großen Überschuß von Oxalsäure fällen; Ammonoxalat ist nach Blomstrand (a. a. O.) nicht anwendbar.

Hermann[5] wollte durch Phosphorsäurezusatz[6] eine

[1] Treadwell, Analytische Chemie 1903, S. 60 II. Teil.

[2] Engström, Dissertation Upsala 1877; Z. f. K. 1879, **3**, S. 191—193 — Orthitanalyse, die Nitratlösung wurde mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert; Blomstrand, Geol. Fören. Förhdl. 1887, **9**, p. 160; Z. f. K. 1889, **15**, S. 99—102 — Monazit- und Xenotimanalyse; Loose, Dissertation München 1892, S. 13; Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612 — Monazitanalyse; Urbain, An. Chim. 1900, **19**, p. 184.

[3] Balch, J. pr. 1863, **88**, S. 191; Am. J. Sc. (2) **23**, Nr. 99, p. 348; Hillebrand, Pg. A. 1876, **158**, S. 75.

[4] Bührig, J. pr. 1875 (2), **12**, S. 238.

[5] Hermann, J. pr. 1843, **30**, S. 197.

[6] Hierbei dürften folgende Umstände zu berücksichtigen sein: Alkaliphosphate (Na_2HPO_4) geben eine gallertartige Fällung von Aluminium-

Trennung bewirken, H. Rose[1] hingegen auf Grund der Flüchtigkeit des Aluminiumchlorids in der Hitze, zu welchem Zweck die Yttererden mit Kohle gemischt in einer Chloratmospäre erhitzt wurden.

Davis[2] gründet eine Trennungsmethode des Aluminiums und des Zirkoniums auf die Fällbarkeit des letzteren mit jodsaurem Alkali. Aus neutralen oder sehr schwach sauren Lösungen des Zirkoniums wird dasselbe durch jodsaures Alkali so vollständig gefällt, daß im Filtrat durch Ammoniak keine Spur nachweisbar ist, während Aluminium, wie bereits Berzelius[3] erwähnt, an der Luft zerfließt und nicht fällbar ist.

Die Trennung soll wie folgt vorgenommen werden:

Die salzsaure Lösung (am günstigsten 0,1 $^0/_0$) wird mit kohlensaurem Natrium versetzt bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages; diesen löst man in möglichst wenig verdünnter Salzsäure und fügt dann jodsaures Natrium im Überschuß hinzu. Die Lösung erhitzt man hierauf etwa 15 Minuten, läßt 12 Stunden stehen, filtriert den Niederschlag und wäscht ihn mit kochendem Wasser aus. Nach dem Lösen in heißer Salzsäure wird mit Ammoniak gefällt, filtriert, ausgewaschen und geglüht.

Wesentlich ist bei dieser Methode, daß jeder irgend erhebliche Säureüberschuß vermieden wird und die Lösung bei der Fällung nahezu neutral ist. Das entstehende Zirkoniumsalz soll ein Oxyjodat von wechselnder Zusammensetzung sein. Das Salz darf nicht direkt verglüht werden, da es hierbei verpufft und jodsaures Alkali zurückhält.

Baskerville[4] hat eine Methode zur Trennung des Zirkons von Aluminium und Eisen angegeben, die darauf beruht, daß beim Kochen einer nahezu neutralen Lösung des Zirkonchlorids mit überschüssigem SO_2 das Zirkon ausgefällt wird. Aus Sulfat-

---

phosphat, welches in Mineralsäuren löslich, in Essigsäure unlöslich, aber leicht löslich in Kali- und Natronlauge ist. Kocht man die alkalische Lösung mit Ammoniumchlorid, so fällt ein Gemisch von Aluminiumphosphat und Aluminiumhydroxyd aus (Treadwell, Qualitative Analyse 1902, S. 69).

[1] H. Rose. Pg. A. 1843, (2) **59**, S. 105—106).

[2] J. Thomas Davis jr., Am. Chem. J. **11**, p. 26; C. C. 1889, **1**, S. 454; Z. alyt. 1890, **29**, S. 454—455.

[3] Berzelius, Lehrbuch d. Chemie 1843—1848, **3**, S. 479.

[4] Baskerville, J. Am. Ch. Soc. **16**, p. 475—476; C. C. 1894, **1**, S. 499.

lösungen ist die Abscheidung nicht vollständig, deshalb muß man, wenn solche vorliegen, hieraus das Hydroxyd mit Ammoniak zuvor ausfällen, auswaschen und in Salzsäure lösen. Die Zusammensetzung des bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Zirkonlösungen erhaltenen Niederschlags ist schwankend. Die Niederschläge enthalten weit geringere Mengen SO_2, als dem normalen Sulfit $Zr(SO_3)_2$ entspricht.[1]

Die Einwirkung der schwefligen Säure wurde schon frühzeitig von Berthier[2] studiert und für eine Trennung der Zirkonerde von Eisen verwendet (s. S. 25).

Die Löslichkeit des Aluminiumhydrats in Ätzalkalien verwendete man nur selten für eine Trennung des Aluminiums von den seltenen Erden. Jannasch-Locke[3] und Lesinsky[4] entfernten geringe Mengen Aluminium aus einem rohen Thoroxyd, indem sie dasselbe mit der 20—25 fachen Menge NaOH im Silbertiegel zusammenschmolzen, zuerst bei mäßiger und zum Schluß gesteigerter Hitze.

Gallium. Dieses sehr selten vorkommende Element ist in seinen Verbindungen zwei- und dreiwertig. Die letzteren sind die wichtigeren.

In seinen Eigenschaften erinnert das Gallium an Aluminium. Das Hydroxyd ist in einem Überschuß von Kalilauge und Ammoniak, bezw. in Säuren löslich. Wegen der letzteren Erscheinung benutzt man als Fällungsmittel eine verdünnte, mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Ammoniumacetat, durch welche Gallium vollständig gefällt werden kann, wenn die Konzentration des Acetats nicht unverhältnismäßig groß genommen wird.

Schwefelwasserstoff fällt bei Gegenwart von Acetion weißes Galliumsulfid, Ammoniumsulfid tut dieses ebenfalls.

Durch Zink wird Galliumion in saurer Lösung nicht reduziert; diese Eigenschaft benutzt man, um es von anderen, dadurch fällbaren Kationen zu trennen. Eine für Gallium besonders charakteristische und empfindliche Probe ist das Verhalten zu Alkaliferrocyaniden, mit welchen es in neutraler bezw. saurer Lösung einen Niederschlag gibt.[5]

[1] Venable und Baskerville, J. Am. Ch. Soc. 17, p. 448—453; C. C. 1895, 2, S. 15.

[2] Berthier, An. Chim. 1833, 50, p. 362; L. A. 1833, 5, S. 246—258.

[3] Jannasch-Locke, Z. an. 5, S. 283; C. C. 1894, 1, S. 13.

[4] Lesinsky, Dis., Bern 1898, S. 8—9.

[5] Wilh. Böttger, Qualitative Analyse 1902, S. 237—238.

Zur Trennung des Thoriums von Gallium empfiehlt Lecoq de Boisbaudran[1] folgende Methoden:

1. Man kocht die Chloridlösung mit kohlensäurefreiem Alkali wobei etwas Gallium in den Thoriumniederschlag geht, weshalb die Fällung wiederholt werden muß.

2. Zur stark salzsauren Lösung ($^1/_3$ Vol. konz. HCl) setzt man gelbes Blutlaugensalz, wodurch alles Gallium ausgefällt wird.

3. Enthält das Thorium nur Spuren Gallium, so versetzt man die Lösung mit Ammonacetat und Arsensäure und leitet H_2S ein, wodurch nur Gallium mit Spuren von Thorium gefällt wird.

Beryllium. Zum Unterschied von den seltenen Erden gibt Beryllerde sowohl mit Oxalsäure als auch mit oxalsaurem Ammon keinen Niederschlag, so daß man diese Eigenschaft vorteilhaft für eine Trennung verwenden kann.[2]

Nur der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß Berzelius[3] durch Extraktion der gemischten Oxyde mit stark verdünnter Salpetersäure die Beryllerde entfernen wollte und H. Rose[4] durch Sublimation der gemischten Chloride, wobei Berylliumchlorid sich vollständig verflüchtigen sollte. Damals konnte man wohl auf Grund dieser Reaktion die Gegenwart der Beryllerde in der alten Yttria konstatieren, für eine Trennung dürfte jedoch dieselbe um so weniger in Betracht kommen, da wir in der Oxalsäure ein vorzügliches Trennungsmittel besitzen.

Ätzkali fällt bekanntlich weißes, gallertartiges Berylliumhydroxyd, welches im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von Berylliaten leicht löslich ist, während die seltenen Erden unter dieser Bedingung ungelöst zurückbleiben. Auch dieses Mittels bedienten sich ältere Chemiker zur Trennung der Beryllerde von den seltenen Erden, konnten jedoch nie vollständig die Beryllerde hiedurch entfernen.[5]

[1] Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1882, **94**, S. 1441; Ch. N. **45**, p. 207; J. 1882, S. 1296.

[2] Connell, Edinburgh new philosoph. Jour. **20**, p. 300; Scheerer, Pg. A. 1840, (3) **51**, S. 470, 474; Mosander, B. J. 1844, 23. Jahrg., S. 151; Bahr, Bunsen, Koenig, L. A. 1866, **137**, S. 28, bei Analyse des Gadolinits und fanden = 6, 96 % Beryllerde; Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612; Z. alyt. 1897, S. 213 — Monazit 1 g + 50 ccm Ammonoxalatlösung.

[3] Berzelius, Schweig. Jour. **21**, S. 264; Scheerer, Pg. A. 1842, **56**, S. 502.

[4] H. Rose, Pg. A. 1843, (2) **59**, S. 105—106.

[5] Scheerer, Pg. A. 1840 (3), **51**, S. 477—493; das. 1842, **56**, S. 502; Connell, Edingburgh. new philosoph. Jour. **20**, p. 300.

Trotzdem verwendet in neuerer Zeit Glaser[1] Natronlauge bei der quantitativen Analyse des Monazitsandes — Zirkon von Beryllerde. Nach einstündigem Kochen des Filtrats soll die Beryllerde ausgefallen sein.

Nach Treadwell[2] erzeugt Kaliumsulfat mit Beryllsulfat eine schön kristallisierende Doppelverbindung $Be(KSO_4)_2 + 2H_2O$, welche in einer konzentrierten Lösung von K_2SO_4 löslich ist. Diese Eigenschaft wäre demnach bei einer Trennung der Ceriterden, Thor- und Zirkonerde (Yttererden bilden bekanntlich auch lösliche Doppelsulfate) von Beryllerde event. zu berücksichtigen. Connell[3] wies bereits darauf hin; die löslichen Doppelsulfate der Ytteriterden fällte er mit Oxalsäure, wie Bd. I, S. 413 angegeben, die Oxyde müssen aber mit H_2O ausgekocht, oder nach dem Lösen mit Ammoniak gefällt werden, um das Alkali zu entfernen.

Zink. Meyer und Jacoby[4] fällten bei der Analyse des Zink-Thoriumnitrats die Erde mit Oxalsäure aus schwach saurer Lösung. Bührig[5] hingegen ist der Meinung, daß die Trennung mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammon nicht quantitativ ist, d. h. Zink etwas mitfällt; er zog daher das Verhalten des Zinks gegenüber Schwefelwasserstoff vor.

Während Schwefelwasserstoff aus neutralen Mineralsalzlösungen nur unvollständig weißes Schwefelzink fällt ($ZnCl_2 + H_2S \rightleftarrows 2HCl + ZnS$), da Schwefelzink in Mineralsäuren löslich ist, ist die Abscheidung des Zinks eine vollständige, sobald man diese Säuren durch Natriumacetatzusatz unschädlich macht — in Essigsäure ist Schwefelzink unlöslich. Man muß also bei der Trennung des Zinks von den seltenen Erden (was bei der Stolbaschen Cermethode — s. Bd. I, S. 137 — erforderlich ist) die Erdlösung mit Alkali-(Natrium)acetat versetzen und Schwefelwasserstoff einleiten — alles Zink fällt dann als Sulfid aus.

Zu erwähnen ist das Verhalten des Zinks gegenüber Kalium- und Natriumhydrat, worin das Zinkhydrat als Zinkat löslich ist —

[1] Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612.
[2] Treadwell, Analytische Chemie 1902, **1**, S. 382.
[3] Connell, Edinburgh. new philosoph. Jour. **20**, p. 300; Scheerer, Pg. A. 1842, **56**, S. 502.
[4] Meyer und Jacoby, Z. an. 1901, **27**, S. 386; Jacoby, Dis., Berlin, S. 72.
[5] Bührig, J. pr. 1875, (2) **12**, S. 239.

analog dem Aluminiumhydrat. Ammoniak fällt aus ammonsalzfreien, neutralen Lösungen Zinkhydroxyd, leicht löslich in Ammonsalzen, und zwar aus den gleichen Gründen wie beim Magnesium (S. 2), Nickel, Cobalt, Mangan nnd Eisen. Zinkhydroxyd löst sich außerdem in Ammoniak.

Alkalicarbonate fällen weißes Zinkcarbonat, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels. Ammoncarbonat erzeugt ebenfalls Fällung, die aber im Überschuß desselben löslich ist. Anwesenheit von Ammonsalzen verhindert die Fällung mit Ammoncarbonat.

Alkalische Erden — Calcium, Strontium und **Baryum.** Die alkalischen Erden werden durch Ammoniak, falls es frei von Kohlensäure ist, nicht gefällt; beim Stehen an der Luft zieht es immer Kohlensäure an und verursacht alsdann eine Trübung von Carbonat.

Da die seltenen Erden ohne Ausnahme durch Ammoniak vollständig ausgefällt werden, bedienten sich die meisten Forscher desselben zur Abscheidung des Kalks — Strontium und Baryum dürfte man selten begegnen.[1]

Die Fällung mit Ammoniak muß gut ausgewaschen werden[2], bis das Filtrat keine Reaktion auf Kalk gibt. Dennoch sind geringe Mengen Kalk, je nach der Konzentration der Erdlösung, im Niederschlag enthalten, worauf Scheerer[3] bei der Zirkonerde zum ersten Male aufmerksam machte und das proportionale Ab-

---

[1] Beringer, L. A. 1842, **42**, S. 135; B. J. 1844, 23. Jahrg., S. 187 bis 188; Scheerer, Pg. A. 1843, (2) **59**, S. 332—333 — Wöhleritanalyse; Hermann, J. pr. 1844, **31**, S. 90 — Äschynitanalyse; das. 1864, **93**, S. 104 — Monazit; Kjerulf, L. A. 1853, **87**, S. 13 — Ceritanalyse; Damour und Saint-Claire Deville, C. r. **59**, p. 272 — Parisitanalyse; Popp, L. A. 1864, **131**, S. 180—181 — Ytteriterden; Bahr und Bunsen, L. A. 1866, **137**, S. 2; J. pr. 1866, **99**, S. 274 — Yttererden; Bührig, J. pr 1875, (2) **12**, S. 237 — Ceriterden; Engström, Dis., Upsala 1877; Z. f. K. 1879, **3**, S. 191—193 — Orthitanalyse; Nilson, Ber. 1882, **15**, 2, S. 2519 — Thorit; Krüss und Nilson, Ber. 1887, **20**, 1, S. 1666; Cleve, Z. f. K. 1890, **16**, S. 344 — Lavenitanalyse; S. 362—363 Wöhleritanalyse; Bäckström, Z. f. K. 1890, **16**, S. 83—86 — Mosandrit- und Johnstrupitanalyse; Loose, Dis., Universität München 1892, S. 13 — Ceriterden; Dennis und Kortright, Z. an. **6**, S. 36 — große Monazitmengen; Dennis und Magee, Z. an. 1894, **7**, S. 250 — reinigten Cer.

[2] Dennis und Magee (a. a. O.) wuschen Cer so lange aus, bis 1 Liter Waschwasser beim Eindampfen keinen Rückstand hinterließ.

[3] Scheerer, Pg. A. 1843, (2) **59**, S. 232.

nehmen der Calciummengen mit der Anzahl der Fällungen zahlenmäßig feststellte. Beim Thorit fand Nilson[1] diese Angaben bestätigt, denn die sorgfältig ausgewaschenen Hydroxyde enthielten immer Spuren Kalk.

Um vollständig kalkfreie Präparate zu erhalten, ist es daher nötig, die Ammoniakfällung nach dem Auswaschen in Säure zu lösen und aus verdünnten Lösungen abermals mit Ammoniak die Erden niederzuschlagen, sowie jedesmal mit heißem Wasser sorgfältig zu waschen (Scheerer, Nilson a. a. O.).

Die Fällung mit Oxalsäure wurde nur wenig angewendet. Damour (a. a. O. Mangan) reinigte Thorerde; Rammelsberg[2] hatte die Ceriterden mit Oxalsäure gefällt, jedoch enthielten dieselben noch etwas Kalk, den er nach dem Glühen der Oxalate mit sehr verdünnter Salpetersäure extrahiert haben will, womit natürlich zugleich Didym und Lanthan in Lösung gingen. Diese Methode wurde bekanntlich 1843 von Mosander zum erstenmal angewendet. Jedenfalls hat Rammelsberg die Erdlösung nicht genügend sauer gemacht, denn die Oxalsäurefällung solcher (saurer) Lösungen sind nur durch Spuren Kalk verunreinigt.[3] Jones[4] reinigte ein Shapleighsches Praseodymnitrat von Kalk zur Atomgewichtsbestimmung mit einer kalkfreien und aus Alkohol kristallisierten Oxalsäure.

Behrens[5] ist der Meinung, daß beim Fällen des rohen Monazit- bezw. Ceritaufschlusses mit Oxalsäure der größte Teil des Calciums mitfällt.

Drossbach[6] rührte die Erdhydroxyde mit Oxalsäure und Salzsäure heiß zusammen, wobei sich Kohlensäure entwickelte, Oxalate schnell gebildet wurden und Kalk sowohl wie Eisen in Lösung gingen.

Weshalb Hermann[7] zur Trennung des Kalks von den Ceriterden Phosphorsäure verwendete, ist nicht erklärlich, zumal schon Beringer (1842 a. a. O.) auf die Ammoniakmethode aufmerksam gemacht hatte.

---

[1] Nilson, Ber. 1882, **15**, 2, S. 2519.
[2] Rammelsberg, Pg. A. 1859, **108**, S. 46.
[3] Bahr und Bunsen, L. A. 1866, **137**, S. 1.
[4] Jones, Am. Chem. Soc. **20**, p 348?
[5] Behrens, Arch. Neer. 1901, Serie II, **6**, S. 70; C. C. 1902, **1**, S. 296.
[6] Drossbach, Ber. 1901, S. 3506.
[7] Hermann, J. pr. 1843, **30**, S. 197.

Strontium und Baryum kann man als Sulfate abscheiden, da 1 Teil Strontiumsulfat sich in 6900 Teilen H_2O bei mittlerer Temperatur, das entsprechende Baryumsalz in 344000 Liter Wasser löst.[1] Bei Gegenwart von seltenen Erden wird immer ein Teil der letzteren mitgerissen, so daß dieses keine genaue Methode ist (Bührig[2]).

Mangan. Das am meisten benutzte Trennungsmittel ist Oxalsäure, jedoch gelingt die Entfernung der letzten Spuren Mangan nur durch wiederholte Fällung aus schwach saurer Lösung.[3] Mit Ammonoxalat fällte H. Rose.[4] zu diesem Zweck Cerit- und Ytteriterden. Bührig[5] erhielt mit Oxalsäure sowie Ammonoxalat nicht befriedigende Resultate, weshalb er die Natriumdoppel sulfate für diesen Zweck empfahl.

Ammoniak fällt, wie bei Magnesium- und Ferrosalzen, aus ammonsalzfreier Lösung die Hälfte des Mangans als Hydroxyd. Ist genügend Chlorammonium zugegen, so fällt kein Hydroxyd, weil die Reaktion, wie beim Magnesium (S. 2) angegeben, von rechts nach links quantitativ verläuft. Bereits 1815 verwendete Berzelius[6] diese Reaktion für eine Trennung der Yttererden von Mangan. Ein anderes Mal versuchte dieser Forscher den gleichen Zweck bei den Cerit- und Yttererden zu erreichen, indem er die Oxyde mit verdünnter Salpetersäure behandelte, wodurch Mangan- und Beryllerde, wenn letztere vorhanden waren, zurückblieben.[7]

---

[1] Kohlrausch und Rose, Sb. B. 1893, S. 453 und Treadwell, Analyt. Chem. 1902, 1, S. 54 und 56.

[2] Bührig, J. pr. 1875, (2) **12**, S. 237.

[3] Berzelius, Pg. A. 1829, (2) **16**, S. 395 — Thorium; Damour, An. d. min., 1852, (5) **1**, p. 587; Pg. A. **85**, S. 555; L. A. **84**, S. 237; B. J. 1852, S. 367 und 862 — Thorium; Bahr und Bunsen, L. A. 1866, **137**, S. 1 — Gadolinit; Engström, Dis., Upsala 1877; Z. f. K. 1879, **3**, S. 191—193 — Orthitanalyse; Nilson, Ber. 1882, **15**, 2, S. 2520 und 2522 — Ytteriterden; Krüss und Nilson, Ber. 1887, **20**, 2, S. 2137 — Thorit; Bäckström, Z. f. K. 1890, **16**, S. 83—86 — Mosandrit- und Johnstrupitanalyse; Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612 — Monazitanalyse; G. Urbain, An. Chim. 1900, **19** p. 184; Meyer und Jacoby, Z. an. 1901, **27**, S. 377; Jacoby, Dis., Berlin, S. 47 — Mangancerinitratanalyse.

[4] H. Rose, J. pr. 1863, **88**, S. 205.

[5] Bührig, J. pr. 1875, (2) **12**, S. 238—239.

[6] Berzelius, Gilb. An. 1818, **59**, S. 248.

[7] Berzelius, Schweig. Jour. **21**, S. 264; Scheerer, Pg. A. 1842, **56**, S. 502.

Connell[1] fällte Mangan mit Schwefelammonium, nachdem er die Ytteritlösung mit Weinsäure versetzt hatte. Rammelsberg[2] fällte mit Schwefelammon den Eudialytaufschluß und extrahierte den Niederschlag so lange mit schwefliger Säure, bis er weiß aussah. Zirkonerde blieb zurück, Eisen und Mangan gingen in Lösung.

Die Doppelsulfate wurden von Winkler[3] und Bührig[4] für eine Trennung des Mangans verwendet (s. Kaliumdoppelsulfatmethode Bd. I).

Hermann[5] versuchte mit Phosphorsäure den gewünschten Zweck zu erreichen — Ceriterden.

Cleve[6] verfuhr bei den Analysen des Lavenits und Wöhlerits wie folgt:

Die Sulfatlösung, welche Zirkon- und Ceriterden, Eisen und Mangan enthielt, wurde mit Natriumacetat gefällt — ZrO_2 und Fe_2O_3, die Lösung — Mangan- und Ceriterden — mit Brom oxydiert, es fiel Mangan aus, während die Ceriterden gelöst blieben (s. auch Eisen mit Schwefelammon S. 28).

Chrom kann man von den seltenen Erden nur mit Oxalsäure trennen, hierbei muß man aber dafür sorgen, daß die Reduktion eine vollständige und die Lösung genügend sauer ist. Handelt es sich um Chromate, wie z. B. um Fraktionen der Chromatmethode (s. Bd. I S. 265), so ist es am besten, wenn das trockne Salz mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure übergossen und hierauf, wenn die erste stürmische Reaktion vorüber ist, Alkohol hinzugefügt und nach dem Verdünnen mit Wasser kurze Zeit erwärmt wird. Die Reduktion verläuft auf diese Weise in einigen Minuten. Die grüne Lösung fällt man heiß mit einer solchen von Oxalsäure, da sich in der Kälte amorphe Oxalate bilden, welche schwer auszuwaschen und zu filtrieren sind. Nach zweimaligem Auswaschen mit heißem Wasser ist der Niederschlag chromfrei. Hier und

---

[1] Connel, Edinburgh new philosoph. Journ. **20**, S. 300; Scheerer, Pg. A. 1842, **56**, S. 502.

[2] Rammelsberg, Pg. A. 1844, (3) **63**, S. 142—147.

[3] Winkler, Z. alyt. 1865, **4**, S. 418; J. pr. 1865, **95**, S. 412 — Kaliumdoppelsalze der Ceriterden.

[4] Bührig, J. pr. 1875, (2) **12**, S. 238—239 — Natriumdoppelsalze der Ceriterden.

[5] Hermann, J. pr. 1843, **30**, S. 197.

[6] Cleve, Z. K. 1890, **16**, S. 344 u. 362—363.

da kommt es vor, daß Chrom mitfällt, besonders dann, wenn nan mit Oxalsäure die Chromate reduziert hat. In einem solchen Falle hilft kein Auswaschen, man muß in konzentrierter Salzsäure lösen und die Fällung mit Oxalsäure wiederholen.

Handelt es sich um größere Mengen, so reduziert man mit SO_2, indem man dasselbe in die Flüssigkeit einleitet. Sind Erden :u fällen (Yttererden oder Lanthan), deren Oxalate verhältnisnäßig leicht in verdünnten Säuren löslich sind, so hat man ;enau auf den Säureüberschuß zu achten, um erstens ein Lösen ler Erden und zweitens ein Mitfallen von Chrom zu vermeiden Böhm, Postius s. Chromatmethode Bd. I S. 265).

Wenn Bührig[1] trotz doppelter Oxalsäurefällung seine Ceritrden nicht vollständig von Chrom befreien konnte, so lag dieses edenfalls an den soeben geschilderten Verhältnissen.

Eisen. Solange man den Vorzug der Erdoxalate nicht cannte, vermochte man die seltenen Erden nicht eisenfrei zu rhalten. Die Zirkonerde machte aber eine besondere Ausnahme, ndem selbst durch Oxalsäure die Reinigung nicht gelingen wollte, o daß für diesen Zweck die verschiedensten Methoden in Vorchlag gebracht wurden. Erst in neuester Zeit scheint diese Aufabe durch die Arbeiten Baileys und anderer Chemiker gelöst :u sein, indem man im Wasserstoffsuperoxyd ein vorzügliches Fällungsmittel für Zirkon- und Thorerde erkannte.

Da die Literatur über Eisentrennung eine sehr große ist, ei im folgenden eine Klassifizierung der Methoden gegeben, indem nit der wichtigsten derselben begonnen wird.

1) **Oxalate.**

Man löst etwa $1^1/_2$ Teile vom Gewicht der in Lösung beindlichen Oxydmenge kristallisierte Oxalsäure in ihrem 10 bis 20 fachen Gewicht heißen Wassers und gießt einen kleinen Teil ler mit Salz- oder Salpetersäure stark angesäuerten heißen Lösung worin das Eisen oxydiert ist, Bührig a. a. O.) zuerst in außerrdentlich starker Verdünnung (etwa $^1/_2\,\%$ Oxyde entaltend) hinzu. Die käseartig ausgeschiedenen und zu Klumpen usammengeballten Oxalate darf man nicht sofort berühren, ondern wartet mit dem Umrühren einige Minuten. Hierauf fügt

[1] Bührig, J. pr. 1875, (2) **12**, S. 238.

man eine neue Portion der **konzentrierteren** Erdlösung, etwa 3%, hinzu und wartet abermals, bis die Oxalate allein zerfallen, und fährt so fort. Befolgt man diese Vorschrift, welche im Kapitel „Fällen der seltenen Erden" noch ausführlicher beschrieben ist, und wäscht die Oxalate gut mit etwas angesäuertem (HCl, HNO_3 oder Oxalsäure) Wasser aus, so erhält man gleich bei der ersten Fällung die Erden fast frei von Eisen, Mangan usw.[1] Die letzten Spuren Eisen und Mangan dürften sich durch sorgfältiges Wiederholen der Operation beseitigen lassen. Nach Wyrouboff und Verneuil[2] ist es schwer, Eisen von Cer durch Oxalsäure bezw. deren Ammonsalz zu trennen — die geringsten Spuren verleihen dem Ceroxyd Rosa- oder Rotfarbe.[3]

Oxalsaure Alkalien (Ka und Na) dürfen nicht angewendet werden, da sich hierbei Doppeloxalate bilden und solche nach dem Verglühen durch Alkalicarbonate verunreinigt sind, worauf

---

[1] Nilson, Ber. 1882, **15**, 2, S. 2520.

[2] Wyrouboff und Verneuil, Bull. chim. 1897, [3] **17**, p. 680.

[3] Berzelius, Pg. A. 1829, (2) **16**, S. 396 — Thorit; H. Rose, Pg. A. 1843, (2) **59**, S. 103 — Yttererden; Damour, An. d. min. 1852, (5) **1**, p. 587; Pg. A. **85**, S. 555; L. A. **84**, S. 237; B. J. 1852, S. 367 und 862 — Thorium; Bunsen, Vogler, Jegel, L. A. 1858, **105**, S. 42 — Ceritaufschluß, Erden völlig eisenfrei (?); Rammelsberg, Pg. A. 1859, **108**, S. 46 — Cerit, gänzlich eisenfreie Oxalate (?); Bührig, J. pr. 1875, (2) **12**, S. 239—240 — Ceriterden, Eisen muß in Oxydform vorliegen; Engström, Dis. Upsala 1877; Z. f. K. 1879, **3**, 191—193 — Orthitanalyse, die Nitratlösung wurde zuvor mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert; Frerichs und Smith, L. A. 1878, **191**, S. 337 — Ceritaufschluß, Oxalate waren noch mit geringen Mengen anderer Metalle verunreinigt; Nilson, Ber. 1882, **15**, 2, S. 2520 — Spuren von Eisen bleiben immer im Niederschlag; Smith, Am. Chem. J. 1883, **5**, S. 44—51; Ber. 1883, **16**, 2, S. 1887 — Samarskitanalyse; Blomstrand, Geol. Fören. Förhdl. 1887, **9**, S. 160; Z. K. 1889, **15**, S. 99 bis 109 — Monazit- und Xenotimanalyse, aus stark saurer Lösung bei anhaltender Erwärmung durch Oxalsäure und nicht oxalsaurem Ammon, da die nötige Neutralisation durch die Oxalsäure selbst hervorgebracht wird. Krüss und Nilson, Ber. 1887, **20**, 2, S. 2137; das. **20**, 1, S. 1666 — Thorit; Dennis und Kortright, Z. an. 1894, **6**, S. 36 — große Monazitmengen; Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612 — Monazitanalyse; Fresenius und Hintz, Z. anal. 1896, **35**, S. 532 — Analyse technischer Thoriumpräparate; Loose, Dis., München 1897, S. 13 — Ceriterden; Delafontaine, Ch. N. 1897, **76**, p. 229—230; C. C. 1897, **2**, S. 98 — Fergusonit; Jones, J. Am. Ch. Soc. 1898, **20**, S. 348 — ein Shapleighsches Praseodympräparat durch mehrfaches Fällen; G. Urbain, An. Chim. **19**, p. 184.

Scheerer[1] zum erstenmal aufmerksam machte. Während Mosander[2] die Yttererden mit Kaliumbioxalat fällte, hatte Thomson[3] es schon frühzeitig vorgezogen, die alte Trennungsmethode der Alkalisuccinate, welche unten näher beschrieben wird, durch die Fällung mit saurem oxalsaurem Ammon zu ersetzen, was einen wesentlichen Fortschritt bedeutete. Scheerer[4] versetzte eine schwach saure Ytteritlösung mit essigsaurem Ammon, um die freie Mineralsäure beim Zusatz von Oxalsäure abzustumpfen, da die Ytteritoxalate in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich sind. Zuerst entstand kein Niederschlag; die vom essigsauren Eisen rotgefärbte Lösung wurde auf Zusatz von oxalsaurem Ammon entfärbt; ein weiterer Zusatz von oxalsaurem Ammon rief einen bleibenden, anfangs käsigen, später kristallinisch werdenden Oxalatniederschlag hervor. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag soll eisenfrei gewesen sein. Nach Smith (a. a. O. 1883) ist es gleichgültig, ob man für genannten Zweck Oxalsäure oder oxalsaures Ammon verwendet. Blomstrand (1887 a. a. O.) hingegen zieht die Fällung mit Oxalsäure, selbst für analytische Zwecke vor. Handelt es sich aber um die Ausfällung (quantitative) reiner Erdpräparate, so wird man zur Sicherheit natürlich sich des oxalsauren Ammons bedienen, worauf im Kapitel „Fällen der seltenen Erden“ besonders hingewiesen ist.

Eine andere Art der Oxalsäurebehandlung wendeten Dubois und Silveira[5] an, indem sie den durch Ammoniak erzeugten Niederschlag von Zirkonhydroxyd mit Oxalsäurelösung digerierten, wodurch Eisen extrahiert wurde. Da aber Berlin (a. a. O.) gefunden hat, daß oxalsaure Zirkonerde in Oxalsäure löslich ist, und in neuester Zeit Venable und Belden[6] die große Löslichkeit des Zirkonhydroxydes in Oxalsäure nachgewiesen haben,

---

[1] Scheerer, Pg. A. 1842, **56** (2), S. 496—497; J. pr. 1842, **27**, S. 76—77.

[2] Mosander, The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. Oct. 1843, S. 251; J. pr. 1843, **30**, p. 291.

[3] Thomson, Transact. of the Roy. Soc. of Edinb. 1811, **6**, Part. II; Gilb. An. 1813, **14**, S. 123—125.

[4] Scheerer, Pg. A. 1840, **51**, S. 467—468; J. pr. 1842, **27**, S. 76—77.

[5] Dubois und Silveira, An. Chim. **14**, p. 111; auch Berzelius, Pg. A. 1825, (2) **4**, S. 143—145; Berlin, J. pr. **58**, S. 145.

[6] Venable und Belden, J. Am. Ch. Soc. **20**, p. 273—276; C. C. 1898, **1**, S. 1095.

muß bei diesem Trennungsverfahren ein Überschuß von Oxalsäure möglichst vermieden werden.[1] Hierauf extrahierte Wöhler[2] Ytteritcarbonate mit Oxalsäure. Andere Forscher wiederum benutzten die Erdhydroxyde für diesen Zweck mit gutem Erfolge.[3]

Die gut ausgewaschenen Erdhydroxyde werden noch feucht in eine konzentrierte Oxalsäurelösung eingetragen und längere Zeit bei 100° C. erwärmt (Bahr und Bunsen a. a. O. Ytteriterden). Auch der Praktiker Drossbach (a. a. O. Monaziterden) rührte die Hydroxyde der Ceriterden mit heißer Oxalsäurelösung an, setzte jedoch etwas Salzsäure hinzu, wobei sich dieselben unter Kohlensäureentwicklung schnell in schweres Oxalat verwandelten, aus welchen sich die nicht unerheblichen Verunreinigungen von Eisen, Mangan, Kalk usw. leicht auswaschen ließen.

Offenbar bedeutet diese Modifikation beim Verarbeiten größerer Ausgangsmaterialien eine Zeitersparnis, denn man scheidet bekanntlich aus den Aufschlüssen die Erden zuerst mit Ammoniak ab, um Kalk und Alkalien zu entfernen, hierauf löst man meistens die ausgewaschenen Hydroxyde in einer Säure und fällt aus saurer Lösung die Erden mit Oxalsäure. Nach diesem Verfahren fällt die Manipulation des Lösens vollständig fort. Die geringen Mengen von Eisen und Mangan, welche die Oxalate noch enthalten, können später entfernt werden, wenn die in Frage kommenden Präparate auch den erforderlichen Reinheitsgrad bezüglich begleitender Erden besitzen, d. h., wenn die Materialmenge bedeutend reduziert ist. In einem solchen Falle dürfte zur endgültigen Reinigung die Fällung aus verdünnten Lösungen mit Oxalsäure, wie oben beschrieben, mehr zu empfehlen sein.

γ) **Succinate** (bernsteinsaure Salze).

Bald nach der Entdeckung der alten Yttria fand Klaproth, daß bernsteinsaure Alkalien aus einer Auflösung derselben,

[1] Vgl. auch Rose-Finkener, Handb. d. analyt. Chem. 1871, **2**, S. 329.
[2] Wöhler, J. pr. 1839, **18**, S. 283.
[3] Kersten, J. pr. 1848, **43**, S. 221; Kjerulf, L. A. 1853, **87**, S. 13 — Ceriterden; Balch, J. pr. 1863, **88**, S. 191; Am. J. Sc. (2) **23**, Nr. 99, S. 348 — Gadolinit; Bahr und Bunsen-Koenig, L. A. 1866, **137**, S. 28 — Ytteriterden; Urbain, An. Chim. 1900, **19**, p. 184 — Monazit; Drossbach, Ber. 45, S. 3500 — Monazit.

welche Eisen enthielt, das letztere abschied.[1] Das Eisen muß sich in der Oxydform in Lösung befinden. Gadolin, Vauquelin[2], Berzelius[3], Berlin[4] und Hermann[5] benutzten diese Methode ebenfalls bei Abscheidung des Eisens von den Gadoliniterden.

Da die bernsteinsauren Alkalien die Ceriterden auch fällen, so darf man von diesem Reagens nur so viel zufügen, bis alles Eisen abgeschieden ist.[6] Bei jedesmaligem Eintröpfeln von bernsteinsaurem Ammon zur neutralisierten Chloridlösung der Ceriterden entstand ein weißer käseähnlicher Niederschlag, der aber durch Umrühren sich wieder löste und nur einen blaßroten Niederschlag des bernsteinsauren Eisens absetzte. Nachdem die Fällung des letzteren beendet war, unterbrach man den Alkalisuccinatzusatz. Zirkonerde verhielt sich wie die Ceriterden[7], trotzdem hielt Klaproth diese Methode für die Ceriterden geeignet, hingegen für Zirkonerde ungeeignet.

Da Thomson im sauren oxalsauren Ammon ein so vorzügliches Mittel zum Abscheiden der Erden gefunden hatte, empfahl er dasselbe an Stelle der Succinate. Seit jener Zeit bedient man sich ausschließlich der Oxalate, um die Erden schnell von anderen Metalle (Fe, Ca, Mn usw.) zu befreien, s. Oxalatmethode.[8]

Wir besitzen also in den Oxalaten ein unschätzbares Abscheidungsmittel für die seltenen Erden, so daß die Succinate als Abscheidungsmittel für Eisen nur noch geschichtliches Interesse haben.

In neuester Zeit empfiehlt Behrens (1901) die Succinate als Trennungsmittel für die seltenen Erden (s. Mikrochemische Reaktionen Bd. I S. 96).

---

[1] M. Ekeberg, K. Vet. Ak. Hdl. 1802, **1**. p. 68; An. Chim. **43**, p. 228; Gilb. An. 1803, **14**, S. 247; Klaproth, Beitr. 1802, **3**, S. 62—63; das. 1807, **4**, S. 174; das. 1810, **5**, S. 174.

[2] Vauquelin, K. W. 1810, **5**, S. 689.

[3] Berzelius, Gilb. An. 1818, **59**, S. 247.

[4] Berlin, K. Vet. Ak. Hdl. 1835, p. 209; B. J. 1837, 16. Jahrg., S. 101; Pg. A. 1838, **43**, S. 106.

[5] Hermann, J. pr. 1844, **31**, S. 90.

[6] Klaproth, A. Gehl., 1804, **2**, S. 308; Beitr. 1807, **4**, S. 146 und 152; Hisinger und Berzelius 1804, A. Gehlen **2**, S. 403—404.

[7] Klaproth, Beitr. 1802, **3**, S. 270—271.

[8] Thomson, Gilb. An. 1813, **14**, S. 123—125; Thomsons Annal of Philosophy 1816, Nr. 23, p. 356; Klaproth, K. W. Suppl. 1816, **1**, S. 455.

3) Acetate.

Alkaliacetate erzeugen bekanntlich in kalter neutraler Ferrisalzlösung (bei Abwesenheit von Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure usw.) eine dunkelbraune Färbung; beim Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich alles Eisen als basisches Acetat ab. Beringer[1] trennte auf diese Weise Eisen von den seltenen Erden. Scheerer[2] benutzte Natriumacetat nur zum Abschwächen der Mineralsäure, da die Ytteritoxalate leicht in verdünnten Säuren löslich sind. Zirkonerde läßt sich hierdurch nicht völlig von Eisen reinigen.[3]

4) Tartrate (weinsteinsaure Salze) und Citrate (citronensaure Salze).

Versetzt man eine Zirkonlösung unter Umschütteln allmählich mit Weinsäurelösung, so entsteht nach kurzer Zeit eine starke weiße Fällung von Zirkontartrat, die in viel überschüssiger Weinsäure nur träge löslich ist. Spielend leicht löst sich dagegen der Niederschlag von Zirkontartrat in überschüssigem Ammoniak.

Hierauf beruht das schon seit langer Zeit bekannte Verfahren der Trennung von Zirkon und Eisen, bei welchem man die Lösung beider Metalle mit Weinsäure versetzt, darauf mit Ammoniak alkalisch macht und das Eisen durch Schwefelammonium als Sulfid fällt; dabei bleibt Zirkon in Lösung und kann im Filtrat von Schwefeleisen bestimmt werden, indem man die Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne dampft, den Rückstand zur Zerstörung der Weinsäure bei Luftzutritt glüht und die letzten Kohlenreste nach dem Befeuchten mit konzentrierter Ammonnitratlösung verbrennt; die Zirkonerde bleibt dann als solche zurück.[4] Während Scheerer[5] diese Methode für Ytteriterden wenig geeignet hält und die Fällung mit oxalsaurem

---

[1] Beringer, L. A. 1842, **42**, S. 134—135; B. J. 1844, 23. Jahrg., S. 187—188.
[2] Scheerer, Pg. A. 1840, **51**, S. 467—468; J. pr. 1842, **27**, S. 76—77.
[3] Linnemann, Mhft. Ch. 1885, **6**, S. 335; Ber. 1885, **18**, Ref. S. 460.
[4] v. Knorre, Z. agw. 1904, Heft 21, S. 676.
[5] Scheerer, Pg. A. 1840, **51**, S. 467—468; das. 1842, **56**, S. 496—497.

Ammon bevorzugt, scheint diese von Berzelius[1], Rammelsberg[2], Chandler[3] und Hornberger[4] für Zirkonerde verwendete Methode für analytischeZwecke brauchbar zu sein, denn Cleve[5] trennte bei der Analyse des Lavenits mit ihrer Hilfe Eisen von Zirkon und Titan. Nach Geisow und Horkheimer[6] ist diese Methode für quantitative Zwecke ungeeignet.

Pissarjewsky[7] fällte das Eisen nach Erdmanns[8] Angaben mit $(NH_4)_2S$ bei Gegenwart von Citronensäure (Thorium).

5) **Nitrosonaphthol.**

Da sich Eisen und Aluminium durch Nitrosonaphthol ungemein scharf trennen lassen[9], so lag es nahe, die Trennung von Eisen und Zirkon auch hiermit zu versuchen, obgleich Atkinson und Smith[10] bei Gelegenheit einer Arbeit über die Trennung von Eisen und Beryllium durch Nitrosonaphthol[11] angeben, daß Uran- und Cerosalze, Lanthanammonnitrat, Praseodym- und Neodymnitrat, Terbium- und Erbiumsalze, Wolframate und Molybdate durch Nitroso-β-naphthol nicht, dagegen Zirkoniumchlorid und Ceriammoniumnitrat zum Teil gefällt würden. Immerhin erschien es nicht ausgeschlossen, daß die Ausfällung des Zirkons sich unter gewissen näher zu erforschenden Bedingungen verhindern ließe. Nach vielen Bemühungen gelang es auch v. Knorre[12] eine Methode auszuarbeiten, welche eine bequeme Bestimmung des Eisens und Zirkons in Gemischen gestattet.

Bei Anwesenheit von Weinsäure (s. oben) läßt sich nämlich das Eisen durch Nitrosonaphthol quantitativ abscheiden, ohne daß

---

[1] Berzelius, Pg. A. 1825 (2), **4**, S. 143.
[2] Rammelsberg, Pg. A. 1844, (3) **63**, S. 142—147 — Eudialyt.
[3] Chandler, Pg. A. 1857, **102** [3], S. 447.
[4] Hornberger, L. A. 1876, **181**, S. 234.
[5] Cleve, Z. K. 1890, **16**, S. 344.
[6] Geisow und Horkheimer, Z. an. **32**, S. 372.
[7] Pissarjewsky, Z. an. 1900, **25**, S. 388.
[8] Erdmann, Lehrb. d. anorg. Chem. 1898, S. 601.
[9] Ilinski und v. Knorre, Ber. **18**, S. 2728—2734.
[10] Atkinson und Smith, J. Am. Ch. Soc. **17**, p. 688; Classens ausgewählte Methoden **1**, S. 718.
[11] vgl. auch Schleier, Chem. Ztg. **16**, S. 420.
[12] v. Knorre, Z. agw. 1904, Heft 20, S. 641—647; Heft 21, S. 676—678.

Zirkonerde dem Eisenniederschlag beigemengt ist. Da sich das Ferrinitrosonaphthol besser als Schwefeleisen (s. unten) filtrieren und außerdem direkt durch Veraschen in Eisenoxyd überführen läßt, so dürfte die Fällung des Eisens durch Nitrosonaphtol in vielen Fällen der durch Schwefelammonium vorzuziehen sein.

Zur Fällung des Eisens in weinsaurer Lösung verfährt man zweckmäßig wie folgt:

Die das Zirkon und Eisen enthaltende Lösung wird mit Weinsäure und darauf mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt. War Weinsäure in genügender Menge vorhanden, so muß beim Übersättigen mit Ammoniak eine vollkommen klare Lösung entstehen, auch wenn die Flüssigkeit vor dem Zusatz von Ammoniak stark getrübt erschien. Darauf verdünnt man auf etwa 200 ccm, säuert mit Salzsäure schwach an, fügt 10 bis 20 ccm Essigsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und fällt unter Umrühren heiß mit überschüssigem, in heißer Essigsäure gelöstem Nitrosonaphthol. Nach vollständigem Erkalten wird das Ferrinitrosonaphthol abfiltriert, ausgewaschen und verascht.

Die Bestimmung der Zirkonerde im Filtrat könnte durch Ammoniakfällung bewirkt werden. Da aber zu diesem Zweck das Eindampfen des Filtrats und das Zerstören der Weinsäure durch Glühen etwas langwierige Operationen sind, so wird es im allgemeinen bequemer sein, in einem aliquoten Teile nur das Eisen, wie eben beschrieben, durch Nitrosonaphthol zu fällen.

Erscheint die über dem Eisenniederschlage stehende Flüssigkeit klar und intensiv gelb gefärbt, so ist das Eisen quantitativ gefällt.

Verzichtet man auf die Zirkonbestimmung im Filtrate vom Eisenniederschlag, so kann man zur Kontrolle der vollständigen Ausfällung des Eisens einen Teil des Filtrats mit Ammoniak übersättigen, etwas Schwefelammonium hinzufügen und erwärmen: bei Abwesenheit von Eisen tritt keine Fällung von Schwefeleisen ein; ein weiterer Teil des Filtrats wird mit einem Tropfen verdünnter Kobaltchlorid- oder Sulfatlösung versetzt; nach kurzer Zeit muß eine Ausscheidung von schön rotgefärbtem Kobaltinitrosonaphthol erfolgen, als Beweis für das Vorhandensein überschüssigen Nitrosonaphthols.

Während die *Anwesenheit der Oxalsäure in der Kälte die Ausfällung des Eisens als Ferrinitrosonaphthol vollkommen verhindert*, wird in der Siedehitze das Eisen quan-

titativ gefällt, wenn man vorher mit Salzsäure ansäuert. Die quantitative Fällung erfolgt bei Anwesenheit von Weinsäure auch ohne daß ein stärkeres Ansäuern mit Salzsäure erforderlich ist, wie dieses bei Anwesenheit der Oxalsäure der Fall sein muß, wenn alles Eisen fallen soll.

Die Bestimmung des Eisens bei Gegenwart von Weinsäure mit Nitrosonaphthol ist bequemer und daher derjenigen mit Oxalsäure vorzuziehen.

6) Ferrocyankalium und Cyankalium.

Da Blutlaugensalz (Kali zootinicum) aus einer eisenhaltigen Zirkonlösung zuerst Eisen fällt, wollte Klaproth[1] diese Reaktion zur Trennung benutzen, jedoch nicht für die Analyse, sondern nur präparativ. Vor der Trennung mußte aber das Eisen in der Lösung reduziert werden.

7) Carbonate.

Gruner[2] trennte Zirkonerde von Eisen durch einen Überschuß von kohlensaurem Kali. Bereits nach Klaproths[3] Untersuchung fiel hierbei Zirkonerde immer mehr oder weniger mit Eisen aus. Berzelius[4] kam zu demselben Resultat, ebenso Hermann und in neuester Zeit Geisow und Horkheimer.[5]

8) Chloride.

Die Flüchtigkeit des Eisenchlorids beim Erhitzen wurde ebenfalls für eine Trennung des Eisens von den Cerit-[6], Ytteriterden[7] und Zirkonerde[8] verwendet. Da die letztere Erde ebenfalls ein flüchtiges Chlorid besitzt, wurde die geglühte Zirkonerde, welche bekanntlich sehr schwer in Lösung zu be-

---

[1] Klaproth, Beitr. 1795, **1**, S. 224—225; das. 1802, **3**, S. 73—74 Cyankalium; das. S. 270—271 — Blutlaugensalz.
[2] Gruner, Gilb. An. 1803, **13**, p. 495.
[3] Klaproth, Beitr. 1802, **3**, S. 71—72; A. Gehl. 1804, **2**, S. 314—315.
[4] Berzelius, Pg. A. 1825, (2) **4**, S. 142; B. J. 1826, 5. Jahrg., S. 110.
[5] Geisow und Horkheimer, Z. an. **32**, S. 372.
[6] Klaproth, K. W. 1807, **1**, S. 579.
[7] H. Rose, Pg. A. 1843, (2) **59**, S. 105—106.
[8] Klaproth, Beitr. 1802, **3**, S. 270—271.

kommen ist, mit 3 Teilen Salmiak versetzt, die Mischung mit Salzsäure zur feuchten Masse angerieben, wieder getrocknet und Salmiak in einen Kolben absublimiert. Hierbei hatten sich jedoch nur unbedeutende Mengen Eisenchlorid verflüchtigt, auch die Resultate von den Cerit- und Ytteriterden entsprachen nicht den Erwartungen.

In einer Mischung von rauchender Salzsäure (spez. Gew. = 1,17), absolutem Alkohol und Äther ist $ZrCl_4$ fast gar nicht löslich, die Chloride der anderen Metalle bis auf geringe Mengen löslich. Nach Entfernung von Ag, Cu, Bi, Sn erhielt Linnemann[1] auf diese Weise eine Zirkonerde, welche noch kleine Mengen schwer zu beseitigender, anderer Metalle enthielt. Nach vorstehender Methode ist eine absolute Reinigung des Zirkons, speziell von Eisen nicht zu erreichen.

Browning[2] bediente sich zur völligen Abscheidung des Eisens von den Ceriterden einer von Dennis und Magee[3] angegebenen Methode zur Darstellung des Cerchlorürs. In eine konzentrierte Cerchlorürlösung, erhalten durch Lösen von Cerchlorür in Salzsäure und Eindampfen, welche sich in einer von einer Kältemischung umgebenen Waschflasche befand, wurde gasförmige Salzsäure eingeleitet. Dasselbe wird schnell absorbiert, worauf sich kristallinische Massen ausscheiden, in den Laugen befindet sich das Eisen.

Gooch und Havens[4] hatten nachgewiesen, daß es möglich ist, Eisenoxyd in einem starken Salzsäurestrom als Chlorid zu verflüchtigen. Bei 180—200° verlief die Einwirkung auf das Eisenoxyd glatt. Havens und Way[5] verwenden diese Eigenschaft auch zur Trennung des Eisens von der Zirkonerde.

Die Ausführung des Verfahrens geschieht in gleicher Weise wie bei der Trennung des Eisens vom Aluminium. In einem Porzellanschiffchen befindet sich eine abgewogene Menge des Gemisches. In einer geräumigen Glasröhre, die von einem Verbrennungsofen aufgenommen wird, erhitzt man das Schiffchen beim Hindurchleiten eines trocknen Stromes chlorhaltiger Chlorwasserstoffsäure, der durch Eintropfen von Schwefelsäure in ein Ge-

[1] Linnemann, Mhft. Ch. 1885, **6**, S. 335; Ber. 1885, **18**, Ref. S. 459—460.
[2] Browning, Z. an. 1900, **22**, S. 297—298.
[3] Dennis und Magee, Z. an. 1894, **7**, S. 260.
[4] Gooch und Havens, Z. an. 1899, **21**, S. 21.
[5] Havens und Way, Z. an. 1899, **21**, S. 389—391.

misch starker Salzsäure mit Kochsalz und Mangandioxyd hergestellt wird. Man erhitzt auf 200—300°; bei ca. 200° kann in einer Stunde etwa 0,1 g Eisen vollständig verflüchtigt werden. Bei höheren Temperaturen geht die Reaktion schneller vor sich, jedoch können hierdurch mechanische Verluste eintreten. Es ist daher vorteilhafter, erst zum Schluß die Temperatur zu erhöhen. Bei einem Gemenge von Fe_2O_3 und ZrO_2 erhielten die Verfasser sehr zufriedenstellende Resultate.

Da aus einer ätherischen Lösung von Zirkonchlorid und Eisenchlorid bei Zusatz einer kleinen Menge Wasser Zirkonoxychlorid, $ZrOCl_2 . 8H_2O$, frei von Eisen ausfällt, verwendete Mathews[1] dieses Verhalten für eine Trennung, indem er die gemischten Chloride in Wasser löste, zur Trockne dampfte und mit absolutem Äther sowie einem Strom trocknem Chlorwasserstoff behandelte. Die so erhaltene Lösung wurde schnell filtriert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt. Das so erhaltene Zirkonhydroxyd soll keine Spur Eisen enthalten haben und wurde durch Glühen direkt in ZrO_2 übergeführt. Die ätherische Lösung wurde abgedampft, der Rückstand mit wäßriger Salzsäure aufgenommen und das gesamte Eisen mit Ammoniak ausgefällt und bestimmt. Diese Methode soll auch für die Trennung des Eisens von Thorium und den Ceritelementen geeignet sein.

Durch Kristallisieren des Chlorids bezw. Oxychlorids (s. Bd. I, S. 207) werden beim Zirkon bedeutend bessere Erfolge erzielt. Beim Eindampfen einer Zirkonchloridlösung bis auf einen kleinen Rest scheidet sich das Zirkonsalz ab, während in der Mutterlauge der größte Teil Eisen zurückbleibt. Durch Wiederholen der Kristallisation wollen Linnemann (a. a. O.) und Bailey[2] reine Zirkonpräparate erhalten haben. Venable[3] kristallisierte ebenfalls das Zirkonchlorid aus Salzsäure; nach 20—30 Kristallisationen soll das Zirkon den genügenden Reinheitsgrad für eine Atomgewichtsbestimmung gehabt haben. Die Ausbeute ist gering (Hauser, priv. Mitt.). Chevreul[4] formte aus dem ausgewaschenen kristallisierten Alkaliaufschluß des Zirkons mit konzentrierter Salzsäure einen Teig und behandelt diesen so lange mit konzentriertem HCl, bis das Abfließende nicht mehr auf Schwefel-

[1] Mathews, J. Am. Ch. Soc. **20**, p. 846—858; C. C. 1899, **1**, S. 63.
[2] Bailey, Ch. N. **60**, p. 6; Z. alyt. 1890, **29**, S. 743.
[3] Venable, J. Am. Ch. Soc. **20**, p. 119—128; C. C. 1898, **1**, S. 709.
[4] Chevreul, An. Chim. **13**, p. 245; Schw. Jour. **29**, S. 144.

[illegible] ungelöst geblieben sein soll,
[illegible] elius geht auch etwas Zirkon
[illegible]

[illegible] fluoride.

[illegible] von Eisen empfiehlt Marignac
[illegible] S. 454.

[illegible]

[illegible] Sulfate.

[illegible] daß die Sulfate der Ytteriterden
[illegible] werden als das entsprechende Eisen-
[illegible] dieser Chemiker bei der Analyse
[illegible] den Yttererden zu trennen. Klap-
[illegible] aufmerksam, daß der von Ekeberg
[illegible] Trennung und Kenntnis des Ver-
[illegible] teile (Yttererde = Kollektiverde) des
[illegible] Zwecke konnten jedoch Bunsen,
[illegible] Methode bei dem Verarbeiten größerer
[illegible] verwenden. Wenn es auf einen Verlust
[illegible] kann man die Rohsulfate eine Viertel-
[illegible] erhitzen, um den größten Teil des
[illegible] entfernen. Ersteres bleibt beim Lösen
[illegible] oder als basisches Ferrisulfat zurück.[3]
[illegible] der Sulfate beseitigt ebenfalls die
[illegible] worauf Marx bereits 1828 hingewiesen
[illegible] S. 317). Während die seltenen Erden
[illegible] Sulfate sich in kaltem Wasser leicht
[illegible] hydratische Verbindungen ausscheiden,
[illegible] Hiortdahl[4] reinigte deshalb sein
[illegible] dasselbe in heißem Wasser löste und
[illegible] hierbei bleibt wie bei den übrigen
[illegible] Laugen.

[illegible] S. 59—61.
[illegible] Jegel, L. A. 1858, 105, S. 41.
[illegible] (Serie II), 6, S. 70.
[illegible] 41, p. 175; L. A. 1866, 137, S. 34.

11) Alkalidoppelsulfate.

Diejenige Erde (ZrO_2), welcher die letzten Spuren Eisen am hartnäckigsten anhaften, wollte Berzelius[1] dadurch reinigen, daß er die neutralen Zirkonlösungen mit Kaliumsulfat fällte, wobei das Eisen in der Auflösung zurückblieb. Scheerer[2] übertrug diese Methode auf die Ceriterden und fand, daß dieselbe an bestimmte Bedingungen geknüpft ist (s. Alkalidoppelsulfatmethode Bd. I, S. 414). Schmidt[3] arbeitete auch nach diesem Verfahren, zog jedoch das Fällen des Eisens mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat vor.

12) Sulfite.

Bekanntlich bietet bei der Darstellung reiner Zirkonerde die Hauptschwierigkeit das Entfernen des Eisens.

Da nur bei Gegenwart der höheren Oxydationsstufe das Eisen durch Alkalien und Alkalicarbonate zu gleicher Zeit mit der Zirkonerde ausfällt, so hat man darauf zu achten, daß die zu fällenden Lösungen zuvor genügend mit reduzierenden Mitteln behandelt werden.

Bei Schwefelwasserstoff hat man einen Überschuß dieses Reagens anzuwenden und vor der Fällung H_2S zu entfernen, um die Bildung von Schwefeleisen zu verhindern. Den Niederschlag kann man mit essigsäurehaltigem Wasser auswaschen, welches das event. mitgefallene Eisenoxyd auflöst. Dieses Verfahren soll gute Resultate liefern, wenn man beim Auswaschen die Oxydation des Eisens verhindert.[4]

Die Reduktion mit schwefliger Säure ist vorzuziehen. Das nach der einen oder anderen Methode aufgeschlossene Zirkonmineral (s. S. 108) wird gut ausgewaschen und der Rückstand kalt mit verdünnter Salzsäure behandelt. Das Filtrat engt man zur vollständigen Entfernung der Kieselsäure ein und erhält nach dem Absondern der SiO_2 eine Lösung von Zirkonerde und Eisen. Die sehr verdünnte Lösung sättigt man mit Schwefelwasserstoff;

[1] Berzelius, Pg. A. 1825 (2), **4**, S. 143.
[2] Scheerer, Pg. A. 1840, **51**, S. 467—468 u. 471; J. pr. 1841, **22**, S. 462; Pg. A. 1842, **56**, S. 496—497; J. pr. 1842, **27**, S. 78.
[3] Schmidt, L. A. 1852, **83**, S. 329—330.
[4] Berthier, An. Chim. 1833, **50**, p. 362; L. A. 1833, **5**, S. 246—258.

entsteht eine Fällung, so rührt dieselbe von Kupfer oder Silber her, falls man im Silbertiegel mit Ätznatron den Aufschluß vorgenommen hatte. Dann filtriert man hiervon ab und setzt Ammoniak im Überschuß zu, wodurch Zirkonerde mit Eisen zusammen ausgefällt wird, welches den Niederschlag schwärzt. Jetzt läßt man absitzen, dekantiert die überstehende Flüssigkeit, welche viel Schwefelammonium enthält, und versetzt den Niederschlag mit einer hinreichenden Menge schwefliger Säure, so daß man deren Geruch wahrnimmt. Alles Schwefeleisen wird gelöst und Zirkonerde bleibt als weißer Rückstand. SO_2 in großem Überschuß angewendet, löst Zirkonerde etwas auf; läßt man aber die filtrierte Flüssigkeit bis zum völligen Verschwinden von SO_2 kochen, so wird sämtliche Zirkonerde, ohne Beimengung von Eisen, gefällt.[1]

Rammelsberg[2] arbeitete nach dieser Methode und fand, daß die so erhaltene Zirkonerde noch Kalk, Alkali und wenig Kieselsäure enthielt, welche Verunreinigungen nach bekannten Verfahren abgeschieden wurden. Nach Geisow und Horkheimer[3] soll hierbei die Schwefelabscheidung störend wirken und die Methode umständlich sein.

Nach Berthier (a. a. O.) soll auch schon ein Zusatz von schwefligsaurem Ammon zur Zirkonlösung eine Trennung bewirken; Hermann[4] prüfte diese Angaben und erhielt eine durch Eisen gelb gefärbte Zirkonerde. Henneberg[5] hingegen will die Erde rein erhalten haben; da er aber in der Flüssigkeit Kali hatte, enthielt dieselbe etwas Alkali.

Verwendet man eine Zirkonchloridlösung, so fällt beim Kochen schon durch schweflige Säure allein die Erde aus, falls man basische neutrale Lösungen benutzt. Liegt das Zirkon als Sulfat vor, so hat man durch Ammoniakfällung hieraus das Hydroxyd zuvor herzustellen und den gut ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure zu lösen. Da Eisen unter diesen Umständen in Lösung bleibt, verwendeten Mitchell und Baskerville[6] diese

---

[1] Berthier a. a. O., 1833.
[2] Rammelsberg, Pg. A. 1844, (3) 63, S. 142—147.
[3] Geisow und Horkheimer, Z. an. 32, S. 372.
[4] Hermann, J. pr. 1844, 31, S. 76—77; B. J. 1846, 25. Jahrg., S. 148.
[5] Henneberg, J. pr. 38, S. 508.
[6] Mitchel und Baskerville, J. Am. Ch. Soc. 16, p. 475—476; C. C. 1894, 1, S. 499.

Methode für eine Trennung von Eisen. Die Zusammensetzung der erhaltenen Niederschläge entsprach nicht derjenigen eines normalen Sulfits, sondern der Gehalt an SO_2 war geringer.[1] Aluminium bleibt hierbei ebenfalls in Lösung.

13) **Hyposulfite.**[2]

Die von Chancel[3] empfohlene Trennungsmethode der Thonerde von Eisenoxyd mittels unterschwefligsauren Natriums läßt sich nach Stromeyer[4] auch auf die Trennung der Zirkonerde und Titansäure anwenden.

Eine Lösung enthielt 0,265 ZrO_2 und 0,203 Fe_2O_3. Nach dieser Methode erhielt man 0,264 ZrO_2 und 0,2 Fe_2O_3. Die Zirkonerde soll hiernach völlig eisenfrei erhalten werden.

Für analytische Untersuchungen scheint diese Methode brauchbar zu sein, denn Cleve[5] bediente sich derselben bei der Wöhleritanalyse zur Bestimmung der Zirkonerde und des Eisens. S. auch Hermann[6] und Bd. I, S. 253.

14) **Natriumnitrit.**

Erdmann[7] hatte beobachtet, daß Thorium aus reinen Auflösungen durch Natriumnitrit als Hydroxyd gefällt wird. Böhm fand die gleiche Eigenschaft beim Zirkon und konnte diese Reaktion mit großem Vorteil für eine Reinigung dieser Erde von Eisen verwenden.

---

[1] Venable und Baskerville, J. Am. Ch. Soc. **17**, p. 448—453; C. C. 1895, **2**, S. 15.

[2] $Na_2S_2O_3$ färbt neutrale Ferrisalze violettrot, die Farbe verschwindet aber rasch und die Lösung enthält dann Ferrosalz und Natriumtetrathionat. Die Zusammensetzung des rotviolettgefärbten Körpers ist unbekannt (Treadwell a. a. O., **1**, p. 92). Diese Beobachtung wurde bereits von Fordos und Gelis (L. A. 1858, **108**, S. 237) gemacht.

[3] Chancel, J. pr. **74**, S. 471; C. r. **46**, p. 987; L. A. 1858, **108**, S. 237—239.

[4] Stromeyer, L. A. **113**, S. 127; J. pr. 1860, **80**, S. 379—380.

[5] Cleve, Z. f. K. 1890, **16**, S. 362—363.

[6] s. auch Hermann, J. pr. **97**, S. 330.

[7] Erdmann, priv. Mitteilung; s. auch dessen Lehrbuch d. anorgan. Chem. 1900, 2. Aufl., S. 583.

15) **Kalium- bezw. Natriumazid** — stickstoffwasserstoffsaures Alkali.

Dennis und Kortright (s. Bd. I, S. 243) bedienten sich dieser Reagentien bei der Reindarstellung der Thorerde, wobei Thorerde ebenso wie durch Natriumnitrit als Hydroxyd abgeschieden wird und Eisen in Lösung bleibt.

16) **Schwefelammonium.**

Mosander[1] fällte die Verunreinigungen von Eisen usw. mit verdünntem Schwefelammonium, bis der Niederschlag der Ytterithydroxyde keinen Stich ins Bläuliche zeigte.[2]

Zirkon, Yttererden usw. von Eisen trennte Glaser[3], indem er die mit Ammoniak neutralisierte Chloridlösung in eine solche von Ammoncarbonat und Schwefelammonium goß. Die Metalle der vierten Gruppe — Eisen, Mangan usw. — fielen aus, während die Erden gelöst blieben.

Bei Gegenwart von Weinsäure wurde öfter Schwefelammonium als Fällungsmittel für Eisen verwendet (s. unter Weinsäure S. 18).

17) **Baryumcarbonat.**

Da aufgeschlämmtes Baryumcarbonat Ferrisalze fällt, benutzte Schmidt[4] diese Eigenschaft zur Trennung der Ceriterden von Eisen. Kjerulf[5] hatte ebenfalls mit Baryumcarbonat eine Trennung des Eisens vorgenommen, zog jedoch die Behandlung der Cerithydroxyde mit einer konzentrierten Oxalsäurelösung vor (s. S. 13).

18. **Aluminiumhydroxyd.**

Vauquelin[6] hatte beobachtet, daß Alaunerde eine Lösung von Zirkonchlorid beim Erwärmen zersetzt. Die Alaunerde löste

---

[1] Mosander, The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. Oct. 1843, p. 251; J. pr. 1843, **30**, S. 291.

[2] s. auch Beitr. 1802, **3**, S. 75.

[3] Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612.

[4] Schmidt, L. A. 1852, **83**, S. 329—330.

[5] Kjerulf, L A. 1853, **87**, S. 13.

[6] Vauquelin, An. Chim. **22**, p. 201; Trommsdorffs Jour. de Pharm. **5**, Lt. II, p. 244; K. W. 1809, **4**, S. 478.

sich, die Flüssigkeit erhielt ein milchiges Ansehen und wurde gallertig. Enthielt die Zirkonlösung Eisen, so blieb dieses in Lösung und der Niederschlag soll reine Zirkonerde gewesen sein. Der Verfasser empfiehlt daher dieses Verhalten zur Trennung des Zirkons von Eisen. Obgleich es zu damaliger Zeit nur wenig einigermaßen brauchbare Methoden für diesen Zweck gab, fand Vauquelins Rat keine Beachtung.

19) Wasserstoffsuperoxyd.

Wenn man rohes Zirkonsulfat in Wasser löst und die verdünnte Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, erhält man Zirkonniederschläge, die gut ausgewaschen völlig frei von Eisen sein sollen.[1] Geisow und Horkheimer[2], Piccini u. a. m. haben hierfür ebenfalls ein Verfahren mit H_2O_2 ausgearbeitet und befinden sich die näheren Angaben hierüber im Kapitel „Trennungsmethode mittels Wasserstoffsuperoxyd" Bd. I, S. 148.

20) Durch Reduktion im Wasserstoffstrom.

Die Trennung der Zirkonerde von Eisen durch die reduzierende Eigenschaft des Wasserstoffs geschieht nach Rivot ebenso genau und mit derselben Leichtigkeit wie die des Eisenoxyds von der Thonerde.

Ein Gemenge von 0,660 g Eisenoxyd und 0,377 g Zirkonerde verlor beim Glühen im Wasserstoffstrom 0,205 g, entsprechend 0,667 Eisenoxyd. Durch Wägung ergaben sich 0,375 ZrO_2 und 0,668 Fe_2O_3.[3]

Diese Zahlen sollten beweisen, daß die Trennung der beiden Oxyde nach der angegebenen Methode sehr genau ist, und daß man die Zusammensetzung des Gemenges aus dem durch Wasserstoff verursachten Gewichtsverlust bestimmen kann, wenn man denselben gleich dem Sauerstoff des Eisenoxyds betrachtet. Im anderen Falle stellt man nach der Extraction des reduzierten Eisens mit verdünnter Salzsäure durch Wägung die Verhältnisse fest.

Die Genauigkeit ist jedoch abhängig von den Mengenverhält-

---

[1] Bailey, L. A. 1886, **232**, S. 354.

[2] Geisow und Horkheimer, Z. an. **32**, S. 372.

[3] L. E. Rivot, An. Chim. 1850, (3) **30**, p. 188; J. pr. **51**, S. 341; L. A. **78**, S. 211.

nissen der Oxyde. Daniel und Leberle[1] haben versucht, die günstigsten aufzusuchen. Für die Reduktion wurden die Oxyde im Achatmörser zerrieben und in einem Schiffchen am besten bei 120° im Thermostaten getrocknet. Im Reduktionsrohr war dem Schiffchen eine Eisenspirale vorgelegt. Meist war das reduzierte Eisen stark pyrophorisch, eine Fehlerquelle, die durch Wägung in einer mit Wasserstoff gefüllten, beiderseits geschlossenen Glasröhre vermieden wurde. Als Resultat der Untersuchung zeigte sich, daß mit Abnahme des Zirkongehalts die Größe der Fehlbeträge einem Minimum zustrebt, aber selbst bei dem günstigsten berücksichtigten Grenzfall von 50 Äqu. Fe: 1 Äqu. Zr nur bescheidenen Ansprüchen an Genauigkeit genügen würde.

Demgegenüber muß auffallen, daß Gutbier und Hüller[2] dieselbe Methode angewandt und als ausgezeichnet befunden haben. Es könnte daran gedacht werden, daß eine Fehlerkompensation eingetreten sei. Diese kann aber nach Daniel und Leberle (a. a. O.) erst bei einem Mischungsverhältnis, wie es von Gutbier und Hüller überhaupt nicht in Betracht gezogen ist, stattfinden. Von den pyrophorischen Eigenschaften wird in der letzterwähnten Arbeit gar nicht gesprochen.

An einem prinzipiellen Fehler leidet das Rivotsche Verfahren insofern, als ein Mehrfaches des experimentell bestimmten Gewichts ($O:Fe_2O_3$) im Endresultat erscheint und daher ganz besondere analytische Genauigkeit verlangt werden muß. Über die Replik vgl. die Literatur.[3]

Jannasch, Locke[4] und Lesinsky[5] bedienten sich dieser Methode bei der Analyse des Thorits, um Eisen von Thorerde zu trennen und verfuhren dabei wie folgt:

Die gut ausgewaschenen Hydroxyde wurden bei 100° getrocknet, im Porzellantiegel bei gelinder Glühhitze verascht, sehr fein gepulvert und im Wasserstoffstrome reduziert. Ursprünglich war das Gemisch rötlichbraun gefärbt, nahm aber bei der Reduktion eine schwarze Farbe an, da viel Eisen zugegen war. Die

---

[1] Daniel und Leberle, Z. an. 1903, **34**, S. 393; C. C. 1903, **1**, S. 996—997.

[2] Gutbier und Hüller, Z. an. 1902, **32**, S. 92; C. C. 1902, **2**, S. 913.

[3] Gutbier, Z. an. 1903, **36**, S. 302; Daniel, Z. an. 1903, **37**, S. 475.

[4] Jannasch, Locke, Z. an. 1893, **5**, S. 283; C. C. 1894, **1**, S. 13.

[5] Lesinsky, Dissertation, Bern 1898, S. 9.

Reduktion führt man am besten in dem von W. Remmler und P. Jannasch[1] konstruierten Sulfurierungsapparate aus.

Bei der Reduktion erwies es sich als nötig, anhaltend und nicht schwach zu glühen, um sicher alles Eisenoxyd zu reduzieren, denn bei Anwendung zu geringer Hitzegrade bleibt etwas Eisenoxyd bei der Thorerde zurück. Nach vollendeter Reduktion läßt man im Wasserstoffstrom erkalten, worauf man den schwarzen Glührückstand aus dem Reduktionsapparate direkt in verdünnte, einige Tropfen Salpetersäure enthaltende Salzsäure (1 : 3) schüttet und danach auf dem Wasserbade hinreichend lange erwärmt. Nimmt man verdünntere Salzsäure, als die angegebene, so gelangt etwas Thorerde infolge feinerer Zerteilung in das Filtrat. Außer dem Eisen gehen bei dieser Behandlung mit Salzsäure die in dem Gemisch event. enthaltenden Cerit- und Ytteriterden in Lösung, so daß diese Methode nur auf schwer lösliche Oxyde, wie Zirkon-, Thor- und Cererde, bezw. einem Erdgemisch mit über 50% CeO_2 Anwendung finden kann. Die ungelöst zurück gebliebene Thorerde war noch gelblich gefärbt und setzte sich schnell in der Flüssigkeit zu Boden; sie wurde abfiltriert und mit der verdünnten Salzsäure 1 : 3 ausgewaschen. Nur mit Wasser behandelt, löste sich dieselbe unter Bildung einer rötlichgelb opalisierenden Flüssigkeit vollständig auf. Bereits Berlin[2] hatte beobachtet, daß ein Unterschied in den Eigenschaften des durch Glühen des Oxalats und Hydroxyds erhaltenen Thoroxyds besteht, was Bahr[3] und Cleve[4] bestätigten. Nach Ansicht des letzteren handelt es sich bei dem aus Hydroxyd gewonnenen Produkt um eine allotrope Modifikation des gewöhnlichen Thordioxyds, welche Cleve Metathoroxyd nannte. Hieran schlossen sich die Arbeiten von Locke, Stevens, Wyrouboff und Verneuil, sowie Drossbach, welche für und gegen diese Ansicht sprachen (vgl. Metathorium Bd. I, S. 34).

Da die so erhaltene Thorerde noch nicht genügend rein war, wurde sie mit Natriumbisulfat geschmolzen und hierauf mit Ammonoxalat usw. behandelt.

---

[1] W. Remmler und P. Jannasch, Ber. **26**, S. 1423.

[2] Berlin, Pg. A. 1852, **85**, S. 556; L. A. **84**, S. 238; B. J. 1852, S. 367 u. 862.

[3] Bahr, L. A. 1864, **132**, S. 227; J. 1864, S. 207.

[4] Cleve, Bull. chim. (2) **21**, p. 116; J. 1874, S. 261.

21) Titrimetrisch.

Streit und Franz[1] fällten Zirkonerde und Eisen gemeinsam aus, bestimmten das Gewicht des verglühten Rückstandes und titrierten nach dem Lösen desselben das Eisen in bekannter Weise. Aus der Differenz wurde die Zirkonerde berechnet.

22) Durch Elektrolyse.

Falls die Einrichtungen im Laboratorium zur Ausführung von Elektrolysen vorhanden sind, soll das von A. Classen[2] beschriebene Verfahren die am meisten einwandsfreien Resultate liefern[3], wenn es sich um Trennung des Eisens von Zirkonerde handelt.

Die Trennung soll nicht die geringsten Schwierigkeiten bieten, wenn man mit Hilfe von Ammonoxalat (ohne Kaliumoxalat) lösliche Doppelverbindungen herstellt, für einen Überschuß von Ammonoxalat Sorge trägt und das Eisen durch einen schwachen Strom ausscheidet. Starke Ströme sind aus dem Grunde nicht anzuwenden, weil hierdurch die Flüssigkeit erhitzt und das durch Elektrolyse sich bildende Ammoniumhydrocarbonat, welches die Zirkonerde in Lösung hält, zersetzt wird. Hierdurch kann es kommen, daß Zirkonerde ausfällt, ehe das Eisen durch den Strom reduziert wird.

Kobalt und Nickel. Bei Anwesenheit von genügend Ammonsalz erzeugt Ammoniak wie bei Magnesium, Ferro- und Mangansalzen keine Fällung. Beringer[4] bediente sich dieser Reaktion bei der Trennung der Erden von Kobalt.

Bührig[5] hingegen verwendete die hierzu besser geeignete Methode der Schwefelwasserstoffbehandlung in schwach essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Alkaliacetat, wobei Kobalt und Nickel als schwarze Sulfide gefällt werden. Bei Gegenwart von

---

[1] Streit und Franz, J. pr. 1869, **108**, S. 75—77.
[2] A. Classen, Ber. 1881, **14**, 2, S. 2782—2783; Z. alyt. 1883, **22**, S. 420.
[3] A. Gutbier und G. Hüller, Z. an. 1902, **32**, S. 92.
[4] Beringer, L. A. 1842, **42**, S. 135; B. J. 1844, 23. Jahrg., S. 187—188.
[5] Bührig, J. pr. 1875 (2), **12**, S. 239.

Mineralsäuren oder viel Essigsäure findet bekanntlich keine Abscheidung statt.

Meyer und Jacoby[1] analysierten nach dieser Methode Kobalt- und Nickelcerinitrat.

Zur Analyse wurden die auf Thon getrockneten Kristalle mit Salpetersäure wiederholt eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Nach Zusatz von Natriumacetat und Essigsäure wurde das Nickel oder Kobalt unter Druck als Sulfid gefällt, dieses mit Salpetersäure eingedampft, der Rückstand in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und unter Zusatz von Ammonoxalat elektrolysiert. Aus dem Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung wurde nach dem Kochen und Zusatz von verdünnter Salzsäure das Cer als Oxalat gefällt und dieses verglüht.

Die Analyse der betreffenden Thoriumdoppelnitrate wurde direkt durch Elektrolyse ausgeführt. Die wäßrige Lösung (ca. 1,5 g des Salzes enthaltend) wurde mit 8 g Ammonoxalat versetzt und elektrolysiert. Nach der völligen Abscheidung[2] des Nickels bezw. Cobalts dampfte man die Lösung ein und verglühte den Rückstand.

Ein anderes Mal wurde in der mit 40 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gewicht 1,10) versetzten Lösung des Salzes in 500 ccm Wasser das Thorium als Oxalat gefällt. Das Filtrat wurde nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure aufgenommen und, nachdem der Überschuß der Säure vertrieben war, die wäßrige Lösung des Rückstandes mit Ammoniak neutralisiert. Unter Zusatz von Ammonoxalat wurde das Nickel oder Kobalt elektrolytisch abgeschieden (s. auch Trennung des Eisens von Zirkonerde durch Elektrolyse S. 32).

Die Oxalatfällung soll sich als völlig frei von Nickel und Kobalt erweisen. Bührig (a. a. O.) jedoch behauptet, dieses selbst

[1] Meyer und Jacoby, Z. an. 1901, **27**, S. 375 u. 387; Jacoby, Dissertation, Berlin, S. 45 u. 74—75.

[2] Da sich Thorhydroxyd bei der Elektrolyse öfter abscheidet, spült man die Elektrolysierschale nach Beendigung der Elektrolyse mit verdünnter Salzsäure, hierauf aber mit Wasser aus. Will man die großen Wassermengen nicht verdampfen, so kann man mit Ammoniak das Thorium als Hydroxyd bezw. durch entsprechenden Mineralsäurezusatz als Oxalat fällen, wie dieses S. 49 beschrieben ist.

durch großen Zusatz von Oxalsäure und oxalsaurem Ammon nicht erreicht zu haben.

Uran. Die gebräuchlichste und beste Methode zur Trennung der seltenen Erden von Uran ist die Fällung der Erden aus saurer Lösung mit Oxalsäure.[1] Nach Nilson (a. a. O.) sollen jedoch Spuren Uran immer im Niederschlag bleiben. Scheerer[2] fällte Yttererden mit oxalsaurem Kali, was nicht empfehlenswert ist, abgesehen von dem Mitfallen von Alkali, denn Uran läßt sich besser mit reiner Oxalsäure in Lösung halten (Bührig a. a. O.). Nach Smith (a. a. O.) ist es gleichgültig, ob Oxalsäure oder deren Ammonsalz für diesen Zweck benutzt wird.

Schwefelammonium fällt braunes Uranylsulfid, welches in verdünnten Säuren und Ammoncarbonat löslich ist, daher benutzte H. Rose[3] bei der Analyse des Samarskits dieses Verhalten für eine Trennung. Die mit Ammoniak neutralisierte Chloridlösung wurde mit Schwefelammonium und Ammoncarbonat versetzt; gleichzeitig fügte man etwas Ammonoxalat hinzu, um die Erden zu fällen, da dieselben in Ammoncarbonat löslich sind. Im Filtrat befand sich Uran und etwas Zirkon (s. auch Eisen mit Schwefelammmon S. 28).

Da Uran in seinem chemischen Verhalten viel Ähnlichkeit mit Thorium hat, außerdem nach Nordenskiöld[4], Nilson[5], Rammelsberg[6], Hillebrand[7], Melville[8] und Blomstrand[9] isomorph mit demselben ist, lag es nahe, die von Jannasch[10] gemachte Beobachtung für eine Trennung dieser Elemente zu verwerten, nämlich durch Hydroxylamin unter gewissen Bedingungen

---

[1] Berzelius, Pg. A. 1829, **16**, S. 396; Damour, An. min. 1852, (5) **1**, p. 587; Pg. A. **85**, S. 555; L. A. **84**, S. 237; B. J. 1852, S. 367 u. 862; Bührig, J. pr. 1875, (2) **12**, S. 240; Nilson, Ber. 1882, **15**, 2, S. 2520; Smith, Am. Chem. J. 1883, **5**, p. 44—51; Ber. 1883, **16**, 2, S. 1887; Krüss und Nilson, Ber. 1887, **20**, 2, S. 2137; Delafontaine, Ch. N. 1897, **75**, S. 229—230; C. C. 1897, 2, S. 98.

[2] Scheerer, J. pr. 1842, **27**, S. 76—77.

[3] H. Rose, Pg. A. 1863, (1) **118**, S. 502.

[4] Nordenskjöld, Geol. För. Förhdl. **3**, Nr. 7, p. 226—229.

[5] Nilson, Ber. 1882, **15**, 2, S. 2520.

[6] Rammelsberg, Sb. B. 1886, S. 603; Ber. **20**, S. 412.

[7] Hillebrand, Z. an. **3**, S. 249—251; Ch. N. **65**, S. 230.

[8] Melville, Am. Chem. J. **14**, p. 1—9.

[9] Blomstrand, J. pr. **137**, S. 191—228.

[10] Jannasch, Ber. 1893, **26**, 2, S. 1786.

die Ammoniakfällung zu verhindern. Schon früher hatte dieser Chemiker[1] bei der Trennung des Quecksilbers von Uran bemerkt, daß letzteres auf Zusatz von Hydroxylamin durch Ammoniak nicht gefällt wird.

Thorium wird bei Gegenwart von Hydroxylamin quantitativ durch Ammoniak gefällt.

Zur Ausführung der Analyse wendeten Jannasch[2] und Schilling 0,25—0,5 g Thoriumnitrat und die gleiche Menge Uranylnitrat an, lösten das Gemisch in heißem Wasser und versetzten mit 3—4 g Hydroxylamin. Die heiße Lösung wurde mit ca. 5—10 ccm konzentrierter NH_3 ausgefällt, wobei sich eine starke Gasentwicklung bemerkbar machte, so daß es empfehlenswert ist, hohe bedeckte Bechergläser zu verwenden. Die Fällung wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und der Niederschlag abfiltriert, derselbe erwies sich jedoch als nicht ganz rein und machte nach dem Lösen (auf dem Filter) in verdünnter heißer Salzsäure eine zweite Fällung erforderlich. Nun war die Trennung quantitativ. In letzterem Falle genügt der Zusatz von einer geringen Menge Hydroxylamin, um alles Uran völlig in Lösung zu halten.

Der gesammelte und ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, geglüht und gewogen. Das alles Uran enthaltende Filtrat ist einzutrocknen, bis zum Verjagen der Ammonsalze zu glühen, der Rückstand in Salzsäure zu lösen und die Flüssigkeit zu filtrieren. Hierauf erfolgt die Fällung des Urans in der Siedehitze durch überschüssiges Ammoniak als Ammoniumuranat. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag gibt beim Glühen bis zur Gewichtskonstanz U_3O_8 und letzteres bei seiner Reduktion im H-Strome das beständigere UO_2. Unter Umständen genügt auch ein Eintrocknen der ursprünglichen Uranlösung im gewogenen Tiegel — und bloßes vollständiges Ausglühen des Rückstandes.

Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe. — Molybdän, Wismut, Blei, Zinn, Kupfer, Silber usw. Da die seltenen Erden gegen Schwefelwasserstoff nicht reagieren, gelingt die

---

[1] Jannasch, Ber. 31, S. 2385.

[2] Schilling, Dis., Heidelberg 1901, S. 136; Jannasch, Lehrbuch d. analyt. Chemie 1904, S. 162.

Trennung dieser Metalle leicht.[1] Kupfer und Silber dürfte man begegnen, wenn man in Silbertiegeln den Mineralaufschluß vorgenommen (Berthier s. Zirkonaufschluß), Platin bei Anwendung von Platingefäßen, wie Brauner (1903) neuerdings beim weißen Cerdioxyd nachgewiesen hat (s. Bd. I, S. 219).

Titan. Sämtliche Titansalze werden durch Wasser hydrolytisch gespalten. Man macht hiervon Gebrauch, um Titan nicht nur von Aluminium, Eisen und Chrom zu trennen, sondern auch die seltenen Erden hiervon zu befreien, indem man die Oxyde bezw. Mineralien dieser Metalle mit Natrium- oder Kaliumpyrosulfat bezw. H_2SO_4 aufschließt, die erhaltene Schmelze in kaltem Wasser löst[2] und zum Sieden erhitzt. Es fällt alles Titan als körnige, leicht zu filtrierende Metatitansäure aus[3], während die übrigen Metalle (bei starker Verdünnung) als Sulfate in Lösung bleiben.

Bei Anwendung von Schwefelsäure, wie solche beim Aufschließen des Monazits stattfindet, geht mehr Titan in Lösung, da man die Lösungen sehr stark sauer und konzentriert halten muß, um ein Ausfallen der Phosphate zu vermeiden. Fällt man die Erden bei Einhalten richtiger Verhältnisse mit Oxalsäure, wie dieses S. 49 — Fällen der Erden mit Oxalsäure — be-

---

[1] Bührig a. a. O., 1875; Kjerulf, L. A. 1853, **87**, S. 12—18 — Molybdän und Wismut bei der Ceritanalyse durch wiederholte Fällung; Hermann, J. pr. 1864, **93**, S. 109—114 — Monazit — Zinn; Blomstrand, Geol. Fören. Förhdl. 1887, **9**, p. 160; Z. K. 1889, **15**, S. 99—102 — Monazit- und Xenotinanalyse, zur Entfernung des Bleis mußte in der Wärme wiederholt mit H_2S gefällt werden; Bodmann, Z. an. 1901, **27**, S. 259 — Wismut.

[2] Leitet man einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, um sie in stetiger Bewegung zu erhalten, so erfolgt die Lösung der Schmelze ungleich rascher.

[3] Besonders schnell gelingt die Abscheidung, wenn man $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde in einem lebhaften, durch Wasser gewaschenen Kohlensäurestrom kocht. Jannasch [Gewichtsanalyse 1904, S. 316] s. auch Boudouard [Bull. chim. 1898 [3], **19**, p. 10—13; C. C. 1898, 1, S. 435 — bei der Monazitanalyse, kochte kurze Zeit mit Königswasser.) Benz (Z. agw. 1902, S. 308) erreichte den gleichen Zweck schon durch bloßes Kochen der verdünnten Lösung, wie oben angegeben. Glaser, (Chem. Ztg. 1896, **2**, S. 612) kochte bei der Monazitanalyse 4—7 Stunden; später wurde nach Zusatz von etwas schwefligsaurem Natrium Schwefelwasserstoff erst in die heiße, dann abgekühlte Lösung bis zur Sättigung eingeleitet. Dieses Verfahren soll vor dem ersteren den Vorzug verdienen.

schrieben ist, so kann man sich auf die vollständige Entfernung des Titans verlassen, s. auch Niob und Tantal S. 42.

Da diese Reaktion, wie alle hydrolytischen Spaltungen, eine umkehrbare ist, so ergeben sich von selbst die Bedingungen für ein Gelingen der Trennung: Man muß die freie Säure möglichst abstumpfen, viel Wasser und hohe Temperatur anwenden.[1]

Während Hermann[2] auf diese Weise die Titansäure abschied, verwendeten Streit und Franz[3] dasselbe Prinzip der hydrolytischen Spaltung und gingen vom Acetat aus.[4]

Alkaliacetate fällen nämlich bei Siedehitze alles Titan als Metatitansäure quantitativ aus:

$$TiCl_4 + 4NaC_2H_3O_2 + 3H_2O = 4NaCl + 4HC_2H_3O_2 + Ti{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!\!\diagup O}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-OH}{\diagdown OH}}}.$$

Es bildet sich hierbei jedenfalls zuerst das Titanacetat, das durch Wasser vollständig hydrolytisch gespalten wird.[5]

Gibt man zu einer Zirkonerde und Titan enthaltenden Lösung ein etwa gleiches Volumen Essigsäure und kocht, so fällt ebenfalls alle Titansäure, während alles Zirkon, Eisen usw. in Lösung bleibt. Bedingung für eine genaue Bestimmung ist, mit Sulfatlösungen zu arbeiten, weil mit Sicherheit nur aus ihnen durch Kochen alle Titansäure gefällt wird.

Die von Berzelius[6] und Pisani[7] angewandte Methode der Kaliumdoppelsulfate (s. Bd. I, S. 413), welcher sich auch Boudouard[8] in neuester Zeit bediente, ist nicht für eine quantitative Trennung bestimmt.

Für diesen Zweck arbeiteten Streit und Franz ein Titrierverfahren mit Chamäleon aus; zuvor wird die Titansäure zu Sesquioxyd mit Zink reduziert. Nach diesen Chemikern (a. a. O.) soll diese Bestimmungsform bei Befolgung der vorgeschriebenen

---

[1] Treadwell, Analyt. Chem. 1902, **1**, S. 99—100.

[2] Hermann, J. pr. 1844, **31**, S. 90.

[3] Streit und Franz, J. pr. 1869, **108**, S. 75—77.

[4] s. auch Rose-Finkener, Analyt. Chem. 1871, S. 323.

[5] Treadwell, a. a. O.; Gooch, Z. alyt. 1887, **26**, S. 242; das. 1901, **40**, S. 800.

[6] Berzelius, K. Vet. Ak. Hdl. 1829, St. 1; An. Chim. **16**, p. 385; B. J. **10**, S. 98.

[7] Pisani, C. r. 1864, **59**, p. 301; J. pr. **97**, S. 118; Z. alyt. 1865, **4**, S. 417; J. 1864, S. 705.

[8] Boudouard, Bull. chim. 1898 (3), **19**, p. 10—13; C. C. 1898, **1**, S. 435.

Handgriffe[1] bezüglich der Verdünnung usw. ein Resultat liefern, welches noch einen Fehler von 5 % zuläßt.

Vermischt man eine Chloridlösung von Zirkon und Titan (5,5 Zirkonerde, 6 Titansäure und 2000 H_2O) mit einer Lösung von 40 Teilen kristallisiertem oxalsauren Ammon, so entsteht eine klare Lösung. Beim Eingießen derselben in eine solche von Ammoncarbonat scheidet sich Titan ab, jedoch $^1/_6$ bleibt mit der Zirkonerde in Lösung. Diese von Hermann[2] stammende Methode soll nach Streit und Franz (a. a. O.) wertlos sein, da, wie soeben angeführt, einmal Zirkonerde mit in den Niederschlag, das andere Mal Titan in Lösung mit der Zirkonerde geht.

Die Bestimmung des Titans auf kolorimetrischem Wege nach A. Weller[3] gründet sich darauf, daß saure Titansäurelösungen mit Wasserstoffsuperoxyd eine intensive gelbe Färbung geben, und zwar nimmt die Gelbfärbung mit der Menge der Titansäure zu und wird durch einen Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd nicht verändert. Ungenaue Resultate dagegen erhält man bei Anwesenheit von Fluorwasserstoff (Hillebrand). Es darf daher Wasserstoffsuperoxyd, welches aus Baryum und Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt worden ist, hierzu nicht verwendet werden. Ferner dürfen weder Chromsäure, noch Vanadin- und Molybdänsäure zugegen sein, weil sie ebenfalls mit Wasserstoffsuperoxyd Färbungen geben. Die Anwesenheit geringer Eisenmengen beeinträchtigt die Reaktion nicht, größere Mengen machen die Reaktion unsicher wegen der gelben Färbung ihrer Lösungen. Fügt man aber zu stark gelb gefärbten Ferrisalzlösungen Phosphorsäure, so werden sie entfärbt, und in dieser Lösung kann

---

[1] Die Ti-Zr-Lösung muß als salzsaure vorliegen, da in schwefelsaurer Lösung vor beendigter Reduktion leicht infolge von zu großer Temperaturerhöhung eine teilweise Fällung eintreten kann. Daher muß man Sulfatlösungen zuvor mit Ammoniak ausfällen und das gut ausgewaschene Hydroxyd in HCl lösen. Die Reduktion wird möglichst bei Abschluß der Luft vorgenommen, auch ist darauf zu sehen, daß die Flüssigkeit ein ziemlich kleines Volumen einnimmt und genügend angesäuert ist, so daß eine regelmäßige Wasserstoffentwicklung stattfindet. Gegen Ende der Reduktion wird etwas erwärmt und, wenn die Farbe der Lösung an Intensität nicht mehr zunimmt, läßt man erkalten, verdünnt mit ausgekochtem kalten Wasser, dekantiert die Flüssigkeit vom Zink in ein anderes Glas, wäscht 2—3 mal nach und versetzt nun schnell mit Chamäleon. 1 Äq. Eisenoxydul, womit man den Titer der $KMnO_4$-Lösung stellt, entspricht 1 Äq. Titansäure.

[2] Hermann, J. pr. 1866, **97**, S. 338—339.

[3] s. Treadwell a. a. O. **2**, S. 76—77.

das Titan ungehindert nachgewiesen werden. Die Lösung, welche kolorimetrisch untersucht werden soll, muß mindestens 5 % Schwefelsäure enthalten; ein Überschuß der Säure beeinträchtigt die Reaktion nicht. Was die Empfindlichkeit der Reaktion betrifft, so geben 0,00005 g TiO_2, als Sulfat in 50 ccm gelöst, noch eine deutlich sichtbare Gelbfärbung.

Zur Ausführung der Bestimmung bedarf man einer normalen Titansulfatlösung, die man sich am besten bereitet, indem man 0,6003 g mehrmals umkristallisiertes und schwachgeglühtes Titanfluorkalium, entsprechend 0,2 g TiO_2, in einem Platintiegel wiederholt mit konzentrierter Schwefelsäure, nach Zusatz von wenig Wasser, abraucht, den Trockenrückstand in wenig konzentrierter Schwefelsäure löst und mit 5 % kalter Schwefelsäure auf 100 ccm verdünnt. 1 ccm dieser Lösung enthält 0,002 g TiO_2.

Die eigentliche Bestimmung führt man wie folgt aus:

Man bringt 50 ccm der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten, auf Titansäure zu prüfenden Flüssigkeit in einen Neßlerzylinder[1] und daneben eine Reihe anderer Neßlerzylinder mit bekannten Mengen der Normallösung, die man mit Wasser bis zur Marke füllt, versetzt je mit 2 ccm einer 3 %igen fluorwasserstofffreien Wasserstoffsuperoxydlösung (welche man kurz vor dem Gebrauch durch Auflösen von käuflichem Kaliumpercarbonat in verdünnter Schwefelsäure bereitet) und vergleicht die Farbe der untersuchten Lösung mit der der Normallösungen. Diese Methode kann nur benutzt werden, um kleine Mengen Titansäure, wie sie in manchen Gesteinen Äschynit, Eudialyt, Polymignit, Wöhlerit, Lavenit, Mosandrit, Johnstrupit usw. vorkommen. Ein Vergleich der Nuance an intensiv gefärbten Lösungen ist unsicher (Treadwell a. a. O.).

Bäckström[2] bediente sich dieser Methode bei der Analyse des Mosandrits und Johnstrupits, Cleve[3] bei derjenigen des Lavenits und Wöhlerits.

Delafontaine[4] schied mittels H_2O_2 Titan von Zirkonerde ab.

---

[1] Bäckström verwendete einfache Bechergläser von gleichem Durchmesser.

[2] Bäckström, Z. K. 1890, **16**, S. 83—86.

[3] Cleve, Z. K. 1890, **16**, S. 344 u. 362—363.

[4] Delafontaine, Ch. N. **75**, p. 229; J. 1897, **1**, S. 1039.

Die Entfernung des Titans von den seltenen Erden gelingt sehr gut durch Fällung der letzteren aus saurer Lösung mit Oxalsäure. Ist auch Phosphorsäure zugegen, wie dieses bei Aufschließen des Monazitsandes der Fall ist, so hat man hierbei auf bestimmte Konzentrationsverhältnisse zu achten, die im Kapitel „Fällen der seltenen Erden" S. 49 beschrieben sind.

Nach Demarçay[1] wird aus der flußsauren Lösung von Zr und Ti zuerst siedend heiß, dann bei immer niederer Temperatur mit Ammoniak Ti gefällt. Zuletzt scheidet man Zirkonerde mit Kalihydrat ab, da sie auch in der Kälte durch Ammoniak bei Gegenwart von Fluorammonium nur teilweise ausfällt.

Vanadin. Zum Nachweis von Vanadin in Mineralien empfiehlt Hillebrand[2] das folgende Verfahren:

5 g feingepulvertes Mineral werden mit einer Mischung von 20 g Na_2CO_3 und 3 g $NaNO_3$ vor dem Gebläse geschmolzen. Man extrahiert mit Wasser, reduziert das gebildete Manganat durch Alkohol und filtriert. Die wäßrige Lösung wird mit Salpetersäure beinahe neutralisiert (die hierzu nötige Menge HNO_3 ermittelt man durch einen blinden Versuch), fast zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und filtriert. Nun versetzt man die alkalische Lösung mit Merkuronitrat, wobei Merkurophosphat, -arseniat, -chromat, -molybdat, -wolframat und -vanadat, nebst viel basischem Merkurocarbonat gefällt werden. Man kocht, filtriert, trocknet, entfernt den Niederschlag vom Filter und äschert im Platintiegel ein, schmilzt den Rückstand mit sehr wenig Na_2CO_3 und zieht mit Wasser aus. Gelbe Farbe der Lösung zeigt Chrom an. Nun säuert man mit Schwefelsäure an und fällt Spuren von Pt, Mo, As durch H_2S, am besten in einer kleinen Druckflasche, filtriert, kocht im CO_2-Strom aus, verdampft und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen im Luftbade, löst in 2—3 ccm Wasser und fügt einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzu: braungelbe Färbung zeigt Vanadin an.

Volk[3] analysierte Thoriumvanadat, indem er dasselbe in verdünnter Salzsäure löste, die Lösung ziemlich weit verdampfte, mit viel Wasser aufnahm und in eine ebenfalls verdünnte Am-

[1] Demarçay, C. r. **100**, p. 740; J. 1885, **2**, S. 1929—1930.

[2] Hillebrand, J. Am. Ch. Soc. 1898, **6**, p. 209; s. Treadwell, Analyt. Chem. 1902, **1**, S. 404—405.

[3] Volk, Z. an. **6**, S. 165.

moniaklösung eintrug — Thorerde fiel als voluminöses Hydrat aus. Es war erforderlich, diese Operation in sehr verdünnter Lösung vorzunehmen, da sonst mit der Thorerde zu gleicher Zeit Vanadinsäure ausfällt. Nach dem Filtrieren und vollständigem Auswaschen des Hydrats wurde dasselbe, um event. noch vorhandene geringe Mengen von Vanadinsäure zu entfernen, in wenig Salzsäure gelöst und mit Oxalsäure gefällt. Thoroxalat ergab nach dem Verglühen die Menge Thorerde an.

Alle Vanadinsäure enthaltenden Filtrate vereinigte man, zersetzte durch Salpetersäure Oxalsäure in einer Porzellanschale und dampfte die Lösung in einer Platinschale ein. Die Salpetersäure oxydiert zugleich das durch den Einfluß der Oxalsäure und Salzsäure gebildete Vanadintetroxyd.

Nach vollständigem Eintrocknen und Glühen zur Gewichtskonstanz kommt die Vanadinsäure als solche zur Wägung.

Auch auf maßanalytischem Wege kann man die Vanadinsäure bestimmen[1], und zwar nach Reduktion zu Tetroxyd mittels SO_2 durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat. Volck (a. a. O.) verfuhr hierbei wie Krüss und Ohnmais[2], indem er vor Austitrierung des Tetroxydes die überschüssig zugesetzte schweflige Säure durch Einleiten von Kohlensäure vertrieb.

Die Reduktion der Vanadinsäure oder deren Salze mit konzentrierter Salzsäure kann man nicht für eine Bestimmung verwerten. Nach Holverscheidt[3] wird die Vanadinsäure aber durch Bromwasserstoffsäure glatt reduziert nach der Gleichung:

$$V_2O_5 + 2HBr = V_2O_4 + H_2O + Br_2$$

zu blauem Vanadylsalz. Fängt man das frei gewordene Brom in Jodkalium auf und titriert das ausgeschiedene Jod mit $^N/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung, wovon 1 ccm = 0,00912 g V_2O_5 entspricht, so läßt sich das Vanadin mit großer Schärfe bestimmen. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man 0,3—0,5 g des Vanadats mit 1,5—2 g Bromkalium in den Zersetzungskolben des Bunsenschen Apparats, fügt 30 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und verfährt in bekannter Weise.

---

[1] L. A. **240**, S. 56.

[2] Krüss und Ohnmais, L. A. **263**, S. 68.

[3] Holverscheidt, Dis., Berlin 1890; s. Treadwell a. a. O., **2**, S. 464—465.

Auch das gewichtsanalytische Verfahren zur Bestimmung der Vanadinsäure neben Molybdän von C. Friedheim[1] liefert gute Resultate.

Niob und Tantal.[2] Während das Niob drei Oxyde Nb_2O_2, Nb_2O_4 und Nb_2O_5 besitzt, bildet das Tantal nur zwei Oxyde Ta_2O_4 und Ta_2O_5. Nb_2O_5 und Ta_2O_5 sind ausgesprochene Säureanhydride. In geglühtem Zustande sind diese beiden Oxyde in Säuren unlöslich, auch lassen sie sich durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat nicht aufschließen; Tantal verpflüchtigt sich aber durch Glühen mit Fluorammonium. Als Säureanhydride verwandeln sich die Pentoxyde, mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien zusammengeschmolzen, in Alkaliniobate, bezw. Tantalate.

Kaliumhexaniobat und -tantalat sind in Wasser und Kalilauge löslich, die Natriumsalze nur in Wasser, nicht aber in Natronlauge.

Mineralsäuren fällen aus diesen Auflösungen wieder die Metallsäuren aus und zwar: bringt Schwefelsäure in der Kälte, auch in verdünnten Alkalitantatlösungen eine Fällung von Tantalsäure hervor, die durch Kochen fast quantitativ wird. Konzentrierte Schwefelsäure löst die durch verdünnte Schwefelsäure gefällte Tantalsäure beim Erwärmen auf; nach dem Erkalten fällt beim Verdünnen mit Wasser die Tantalsäure wieder aus — Unterschied von Niobsäure.

Salz- und Salpetersäure erzeugen in konzentrierten Tantallösungen anfangs eine Fällung, die sich im Überschuß zu einer opalisierenden Flüssigkeit löst.

Niobsäure löst sich hingegen nur wenig in den überschüssigen Säuren. Aus der salzsauren Tantallösung fällt Schwefelsäure schon in der Kälte die Tantalsäure wieder aus, die Abscheidung ist jedoch nicht quantitativ, auch nicht beim Kochen. Niobsäure löst sich unter diesen Verhältnissen beim Erhitzen auf und die Lösung bleibt auch nach dem Verdünnen mit Wasser klar.

Behandelt man Niobsäure mit kochender Salzsäure, so löst sich nur wenig davon auf; gießt man die Säure vom Rückstand ab, so löst sich dieser in Wasser, ein Verhalten, welches an das der Metazinnsäure erinnert.

[1] Friedheim, Ber. 23, S. 353.
[2] Auszug aus Treadwell, Analyt. Chem. 1901, 1, S. 398—400.

Ammoniak und Schwefelammonium fällen die Metallsäuren. Galläpfeltinktur erzeugt bei Gegenwart von Niobsäure eine orange-rote Fällung und Zink in einer sauren Lösung dieser Säure eine schöne blaue Färbung, die nach einiger Zeit braun wird.

In Flußsäure sind diese Säuren löslich und bilden mit Fluorkalium wohlcharakterisierte Doppelfluoride. Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Niob und Tantal in Flußsäure mit Fluorkalium, so entstehen die Doppelfluoride, wovon dasjenige des Tantals sich in Form von rhombischen Nadeln ausscheidet, und zwar zuerst, da 200 Teile Wasser nur 1 Teil dieses Salzes lösen; hingegen ist das meistens in Täfelchen kristallisierte Niobsalz bereits in 12,5 Teilen Wasser löslich. Durch Verdünnen der Lösung entsteht das noch leichter lösliche Kaliumnioboxyfluorid, das beim Kochen der Lösung nicht ausfällt. Dieses ist wichtig, denn Tantal bildet unter den gleichen Verhältnissen ebenfalls ein Oxyfluorid ($K_4Ta_4O_5F_{14}$), welches sehr schwer löslich ist und daher sich ausscheidet.

Dieses sind die wichtigsten Reaktionen, welche von allen Chemikern für eine Trennung der seltenen Erden von Niob und Tantal verwendet wurden.

Mineralien, welche solche Metallsäuren enthalten, schließt man entweder mit Kaliumpyrosulfat oder Flußsäure auf (s. S. 118). Im ersteren Falle extrahiert man die Schmelze mit Wasser, filtriert und säuert stark an. Nach dem Eindampfen des Filtrats und Stehenlassen scheiden sich immer die geringen in Lösung gegangenen Mengen der Säuren ab.[1] Will man zuvor die Hauptmenge Kalk, Alkali usw. abscheiden, so fällt man die klare Lösung des Aufschlusses mit Ammoniak[2], wäscht die Hydroxyde gut mit heißem Wasser aus, bis das ablaufende Waschwasser keine merkbare alkalische Reaktion zeigt, löst in Salpetersäure und kocht die gewonnene Lösung mehrere Tage in großen Porzellanschalen

[1] Nach Rose-Finkener (Analyt. Chemie [1871] 2, S. 331) sollen die Materialien mit 2 Volum konz. H_2SO_4 und 1 Volum Wasser stark erhitzt werden, oder mit der sechsfachen Menge Bisulfat geschmolzen werden — dann bleiben Niob- und Tantalsäure beim Extrahieren mit Wasser zurück.

[2] Hat man vor dem Ammoniakzusatz die Lösung mit Weinsäure versetzt und fällt hierauf das Ammoniakfiltrat mit Oxalsäure, so erhält man hieraus die Erden und den Kalk, da die Weinsäure bekanntlich die Fällung der Erden — mit Ausnahme der Yttererden — mit Ammoniak verhindert. (Knop — Analyse des Dysanalyts — Z. K. 1877, 1, S. 287.)

unter Ersatz des verdampften Wassers. Dadurch entsteht ein Niederschlag, der den größten Teil der mit in Lösung gegangenen Metallsäuren enthält. Man filtriert denselben ab, wäscht mit Wasser aus, vereinigt diese Säuren mit den zuerst gewonnenen Metallsäuren und hat somit die basischen und sauren Bestandteile, welche man nach bekannten Methoden weiter trennt.[1]

Berzelius[2] und Chydenius[3] fällten aus dem Filtrat des Aufschlusses die Thorerde mit Oxalsäure, wobei die Metallsäuren in Lösung bleiben sollen, was jedoch nach Krüss und Nilson nicht der Fall ist.

Den Aufschluß der in Frage kommenden Mineralien kann man auch nach Marignac[4] mit Kaliumbifluorid ausführen (s. S. 120). Aus der Schmelze löst mit Flußsäure angesäuertes Wasser in der Siedehitze alle Metallsäuren in Form von Doppelfluoriden, während die Basen (seltenen Erden) als Fluormetalle zurückbleiben. Beim Auswaschen ließ sich der Punkt, wo letztere von diesen Verbindungen befreit waren, bald erreichen, nicht aber die Entfernung aller löslichen Substanzen, weil sich eine äußerst schwer lösliche Doppelverbindung von Eisen und Kalium gebildet hatte, welche auszuwaschen überflüssig erschien.

Die ungelöst gebliebenen Fluoride wurden bei der Analyse des Äschynits von Marignac mit Schwefelsäure zersetzt und die überschüssige Säure abgeraucht, worauf der Rückstand in Wasser vollständig löslich war.

Also auch nach dieser Methode bekommt man leicht zwei Teile, von denen der eine die Metallsäuren, der andere die Basen enthält. Der von Smith (s. S. 122) empfohlene Aufschluß mit Flußsäure liefert dieselben Resultate.

Silicium — Kieselsäure. Beim Behandeln der Mineralienaufschlüsse mit Wasser erhält man das Silicium entweder in Form von Kieselsäure als Rückstand, oder als Alkalisilikat gelöst; wurde hingegen das Mineral mit Flußsäure zersetzt, so hat sich das Silicium als Fluorid verflüchtigt.

---

[1] Krüss und Nilson, Oefv. K. Vet. Fhd. 1887, Nr. 5; Ber. 1887, **20**, 1, S. 1676—1677.

[2] Berzelius, K. Vet. Ak. Hdl. 1829, St. 1; An. Chim. **16**, p. 385; B. J. **10**, S. 98.

[3] Chydenius, Dissert., Helsingfors 1861; Pg. A. 1863, (2) **119**, S. 46.

[4] Marignac, Arch. sc. ph. et nat. 1867; Z. alyt. 1868, **7**, S. 104—105.

Da die lufttrockne Kieselsäure (mit 16,65 % Wasser, entsprechend der Formel $3SiO_2$, $2H_2O$) in Säuren merklich löslich, hingegen die bei 100° C. getrocknete Säure (mit 13,60 % Wasser, entsprechend der Formel $2SiO_2$, H_2O) in Säuren so gut wie unlöslich ist, muß man die auf diese oder jene Weise abgeschiedene Kieselsäure vor der Extraktion mit Wasser auf 100—110° C. erhitzen, um dieselbe unlöslich zu machen.

Handelt es sich um geringe Mengen Kieselsäure, so ist es zweckmäßig, die betreffenden Produkte mit Flußsäure oder einer Mischung von Flußsäure und Schwefelsäure abzurauchen.[1]

Sind es keine in Salz- oder Salpetersäure löslichen Produkte, so schließt man mit Pyrosulfat oder H_2SO_4 auf und kocht die saure Lösung längere Zeit, bezw. dampft zum Rückstand ein und raucht mit HFl und H_2SO_4 ab.

Phosphorsäure. Zur Entfernung der Phosphorsäure von den seltenen Erden bediente man sich früher ausschließlich des Schmelzens mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien.[2]

Brush und Penfield[3] verwendeten zum erstenmal für diesen Zweck die Fällung der Erden mit Ammonoxalat, worin ihnen Nordenskiöld[4] und Glaser[5] folgten. Volk[6] und Kossmann[7] sowie viele andere Chemiker führten die Fällung mit Oxalsäure aus (s. Aufschließen der Mineralien S. 94). Da die Erdphosphate nur durch einen beträchtlichen Säureüberschuß in Lösung gehalten werden, darf man vor dem Fällen die Erdlösung nicht zu stark verdünnen; mit den Oxalaten würden die schwer löslichen Phosphate mit ausfallen. Unter „Fällen der Erden mit Oxal-

[1] Venable, J. Am. Ch. Soc. **16**, p. 469—475; C. C. 1894, **2**, S. 299 J. Am. Ch. Soc. **20**, p. 119—128; C. C. 1898, **1**, S. 708.

[2] Kersten, Pg. A. 1839 (2), **47**, S. 385—396 — Monazitanalyse, nach Berzelius mit 3 T. Na_2CO_3; Hermann, J. pr. 1844, **33**, S. 91; das. 1864, **93**, S. 111 — Monazit mit 3 T. NaOH; Penfield s. Benz, Z. an. 1902, Heft 13, S. 297 — Monazitanalyse; Blomstrand, Geol. Fören. Förhdl. 1887, **9**, p. 160; Z. K. 1889, **15**, S. 99—102 — Monazit- und Xenotimanalyse mit Soda; Boudouard, Bull. chim. (3) **19**, p. 10; C. C. 1898, **1**, S. 435 — Monazit mit 2 T. Na_2CO_3.

[3] Brush und Penfield, Am. J. Sc. 1883, **25**, p. 459.

[4] Nordenskjöld, C. r. 1886, **4**, p. 103 u. 797.

[5] Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612; Z. alyt. 1897, S. 213 — auf 1 g Monazit 50 ccm Ammonoxalatlösung; die Erdlösung war schwach sauer.

[6] Volk, Z. an. **6**, S. 163.

[7] Kossmann, Engl. Pat. 1896, Nr. 18915; Patentbl. **18**, S. 117; D. R. P. Nr. 90652; C. C. 1897, **1**, S. 837.

säure" S. 57 befinden sich hierüber die genauen Angaben von G. v. Knorre.

Bei der Analyse des Monazits bestimmte Blomstrand (a.a.O. die Phosphorsäure auch direkt mit Molybdänlösung in üblicher Weise. Nach Kauffmann[1] soll die Bestimmung der Phosphorsäure mittels Molybdänlösung bei Gegenwart von Thorerde nur schwierig auszuführen sein.

Bei Hypophosphiten und Phosphiten läßt sich auch die Fällung mit Oxalsäure nicht direkt verwenden, man muß vielmehr die Substanz zuerst mit verdünnter Salpetersäure oxydieren und dann mit Alkalien schmelzen (Kauffmann a. a. O.).

Siebenter Abschnitt.

Das Abscheiden (Ausfällen) der seltenen Erden.

Frühzeitig hatten Berzelius, Hisinger, Klaproth, Vauquelin und Thomson[1] erkannt, daß die Auflösungen seltener Erden Niederschläge geben mit Cyankalium, oxalsaurem Ammon, weinsteinsaurem und kohlensaurem Alkali, kohlensaurem Ammon, bernsteinsaurem Ammon (wobei Yttererden eine Ausnahme machten) benzoesaurem Kali, Ammoniak und Schwefelammonium. Auch Gerbsäure wie Galläpfeltinktur fällten schwach saure und essigsaure Lösungen mit grauer Farbe.

Mittels bernsteinsaurem Ammon befreite man im Anfange der Entdeckung der seltenen Erden dieselben von Eisen. Besonders die Ytteriterden, welche durch dieses Reagens nicht gefällt werden, konnte man für die damalige Zeit gut von Eisen trennen, bei den übrigen Erden mußte jedoch der Zusatz von bernsteinsaurem Ammon vorsichtig gemacht werden, um ein unnützes Mitfallen der Erden zu verhindern (s. Trennung der seltenen Erden von Eisen S. 16). Die auf diese Weise von Eisen befreiten Erdlösungen fällte man hierauf mit kohlensaurem Alkali[2], kohlensaurem Ammon[3] oder Ammoniak[4] aus. Die Carbonate hinterließen sehr oft beim Auflösen in Salpetersäure Flocken von Mangan.[5]

---

[1] Kauffmann, Dis., Rostock 1899.

[1] Berzelius, Hisinger, Klaproth, Vauquelin, Thomson, Transact of the Roy. Soc. of Edinb. 1811; Gilb. An. 1813, **14**, S. 123—125.

[2] Klaproth, K. W. 1810, **5**, S. 689.

[3] Klaproth, A. Gehl. 1804, **2**, S. 308.

[4] Hisinger und Berzelius, A. Gehl. 1804, **2**, S. 404.

[5] Klaproth, Beitr. 1807, **4**, S. 174; das. 1810, **5**, S. 174.

Beim Fällen der Zirkonerde mit kohlensaurem Kali darf kein Überschuß dieses Fällungsmittels verwendet werden, da sonst teilweise bis ganze Auflösung der Erde erfolgt.[1]

Klaproth[2] versetzte daher die salzsaure Zirkonlösung des mit Ätznatron aufgeschlossenen Zirkons nur soweit mit kohlensaurem Kali, bis die dadurch getrübte Mischung beim Umrühren sich nicht klärte. Eine geringe noch hinzugesetzte Menge des Kaliumcarbonats vollendete dann die Fällung einer weißen voluminösen Erde, die selbstverständlich eisenhaltig war. Gruner[3] hingegen setzte absichtlich einen Überschuß von K_2CO_3 hinzu, wodurch die Zirkonerde gelöst wurde und die Verunreinigungen größtenteils ungelöst zurückblieben.

Bei der Fällung der Zirkonerde mit K_2CO_3 kommt es bei Gegenwart von Kieselsäure vor, was ja bei dem direkten Verarbeiten des Aufschlusses der Fall ist, daß Kieselsäure in den Carbonatniederschlag geht, die aber beim Behandeln des letzteren mit Säuren zurückbleibt. Beim Fällen der Zirkonerde mit Kaliumcarbonat muß man in der Kälte operieren und den Neutralisationspunkt gut abtreffen.[4]

Während die meisten älteren Forscher der Meinung waren, daß nur einige seltenen Erden durch kohlensaures Alkali und kohlensaures Ammon gelöst werden, wissen wir heute, daß diese Eigenschaft allen Erden ohne Ausnahme zukommt (s. Allgemeines Verhalten der seltenen Erden zu den Reagentien Bd. I, S. 50 und Trennungsmethode mittels der Carbonate Bd. I, S. 256).

Trotzdem Laugier[5] auf die Fällbarkeit der seltenen Erden mit Oxalsäure hingewiesen hatte, blieb dennoch längere Zeit dieses Verhalten unberücksichtigt. Unnützerweise suchte man nach anderen Mitteln — so z. B. schied Wöhler[6] Ceriterden, Thor- und Zirkonerde durch Kaliumsulfat ab —, bei welcher Gelegenheit Marx 1828 auf das eigentümliche Verhalten der Ceritsulfatlösungen in der Wärme stieß und auf diese Weise die Erden abschied. Allerdings führte diese Beobachtung später Mosander

[1] Klaproth, Beitr. 1795, 1, S. 225 u. 231.
[2] Klaproth, Beitr. 1802, 3, S. 268.
[3] Gruner, Gilb. An. 1803, 13, S. 495—496.
[4] Klaproth, Beitr. 1807, 4, S. 128.
[5] Laugier, An. Chim. 1814, 19, p. 306; Schweig. Journ. 19, S. 54; s. auch Rammelsberg, Pg. A. 1859 (3), 108, S. 45.
[6] Wöhler, Prakt. Übungen S. 111.

(1843, s. Bd. I, S. 109) zur Entdeckung des Lanthans und Didyms, auch wurde sie von Zschiesche[1] für eine Abscheidung der Erden direkt aus der rohen Lösung verwendet, jedoch bietet diese von Marx (s. Sulfatmethode, Bd. I, S. 317) empfohlene Methode nur dann Vorteile, wenn man den Anteil, welcher im Filtrat und im Waschwasser gelöst bleibt, verloren geben will. Sonst ist sofortige Fällung (nach Mineralaufschluß) mit Oxalsäure vorzuziehen (Behrens 1901), wovon wir uns unten überzeugen können.

Welche Ideen das Streben nach neuen Abscheidungsmitteln für seltene Erden zeitigte, ersieht man auch aus Hermanns[2] Anwendung der Phosphorsäure.

Weshalb man sich der Oxalsäure als Fällungsmittel nicht bediente, nachdem Laugier 1814 auf dieses Verhalten aufmerksam gemacht hatte, ist nicht erklärlich, zumal wir noch heute in diesem Reagens ein unschätzbares Abscheidungsmittel für die seltenen Erden besitzen, welches das Arbeiten mit denselben wesentlich erleichtert.

Ein zweites wichtiges Fällungsmittel besitzen wir im Ammoniak, jedoch sind die Erdhydroxyde weniger gut und leicht auszuwaschen als die schön kristallinischen Oxalatniederschläge. Dadurch, daß die Oxalate gleichzeitig eine ziemlich vollkommene Trennung der seltenen Erden von fremden Metallen — Eisen, Mangan usw. — ermöglichen, wird man denselben in den meisten Fällen den Vorzug geben, jedoch kann Ammoniak ebenfalls unschätzbare Dienste leisten, sobald es sich um Befreiung der seltenen Erden von Kalk, Alkalien und ähnlichen Metallen handelt. Wir werden im folgenden sehen, wann wir das eine oder andere Reagens anzuwenden haben.

I. Fällung der Oxalate.

Bei Fällung der seltenen Erden mit Oxalsäure hat man darauf zu achten, daß die ausfallenden Oxalate nicht zu dicht sind; es empfiehlt sich daher, daß die Temperatur der ziemlich verdünnten Lösung ungefähr 50° C. nicht übersteigt. Für das Oxydverfahren ist dieses von Wichtigkeit.[3]

---

[1] Zschiesche, J. pr. 1869, **107**, S. 67.
[2] Hermann, J. pr. **30**, S. 198.
[3] Auer v. Welsbach, Mhft. Ch. 1885, **5**, S. 513.

Schottländer[1] gibt für ein Gelingen der Oxalatfällung sehr genaue Bedingungen:

Man löst etwa $1\frac{1}{2}$ Teile[2] vom Gewicht der in Lösung befindlichen Oxydmenge (Ceritoxyde, in welchen der Gehalt an Lanthan und Didym etwa 50% beträgt) kristallisierte Oxalsäure in ihrem 10—20fachen Gewichte heißen Wassers und gießt einen kleinen Teil der mit Salz- oder Salpetersäure[3] stark angesäuerten (bei Ytteriterden und Lanthan wird man die Lösung nur schwach sauer machen, da die Oxalate dieser Erden verhältnismäßig leicht in Mineralsäuren, selbst in verdünntem Zustande, löslich sind) heißen Lösung zuerst in außerordentlich starker Verdünnung etwa $\frac{1}{2}$% Oxyd enthaltend)[4], hinzu. Die Oxalate scheiden sich im ersten Moment als halbflüssige Masse ab, die sich meist zu weichen Klumpen zusammenballt.[5] Diese dürfen nicht sogleich mit dem Glasstabe gedrückt werden, sondern man wartet einige Minuten, bis die Oxalate in die feste Form übergegangen sind, zerkleinert dann die Klumpen und rührt kräftig, wodurch sich der Niederschlag zum größten Teil gewöhnlich rasch als feines Pulver in der Flüssigkeit verteilt; dann fügt man eine Portion einer heißen etwas konzentrierten Lösung hinzu und verfährt bei Klumpenbildung wieder, wie angegeben, bis die Flüssigkeit eine größere Menge feinen Pulvers enthält.

Nun kann der Rest der heißen, sauren, etwa 3% Oxyde enthaltenden Lösung auf einmal hinzugegossen werden, indem man stark rührt.

Hat man große Oxalatmengen, so wäscht man zuerst mit destilliertem Wasser, später mit dem der Leitung und hierauf wieder mit destilliertem Wasser. Da die Oxalate sich leicht zu Boden setzen, kann man auch dekantieren.[6] Die zuerst abgegossenen Mutterlaugen enthalten mit Ausnahme geringer Mengen

[1] Schottländer, Ber. 1892, **25**, 1, S. 388.

[2] Hintz und Weber, Z. alyt. 1897, **36**, S. 28 — bei der Analyse auf 1 g Thorit-Mineral, 1 g Oxalsäure.

[3] Das Eisen muß zuvor oxydiert sein — Bührig, J. pr. 1875, (2) **12**, S. 216.

[4] Gibbs, Z. alyt. 1864, **3**, S. 397 — verwendet nur 0,2% Erdlösungen.

[5] Thomson, Gilb. An. 1813, **14**, S. 123—125; Transact. of the Roy. Soc. of Edinb. 1811 — vergleicht ganz richtig die zusammengeballten Klumpen mit Chlorsilber.

[6] Schottländer, a. a. O. 1892; Dennis und Kortright, a. a. O. 1894; v. Scheele, Z. an. 1898, **17**, S. 315. Böhm.

seltener Erden, so gut wie alle in der ursprünglichen Lösung enthalten gewesenen Körper. Die nur in Spuren den Oxalaten beigemischten, durch H_2S in saurer Lösung fällbaren Körper stören die zur Trennung erforderlichen Operationen nicht im geringsten und werden bei zweimaliger Fällung vollends entfernt.[1]

Das Auswaschen kann man auch vorteilhaft mit heißem Wasser, dem 1%ige Salzsäure[2] oder etwas Oxalsäure[3] zugesetzt sind, vornehmen.

Die Oxalate lassen sich auf einer Nutsche — falls sie kristallinisch ausgefallen sind — sehr gut auswaschen und werden als kompakte Massen erhalten, die vor dem Trocknen zerkleinert werden müssen. Schottländer (a. a. O.) läßt sie auf einem Filter abtropfen, um dieses Zusammenbacken zu vermeiden.

Bei 100° C. getrocknet beginnen sie krümelig zu werden und können dann über freiem Feuer zur völligen Trockne gebracht werden. Will man die Oxalate unzersetzt aufbewahren, so empfiehlt es sich, das Trocknen bei öfterem Umrühren auf dem Sandbade vorzunehmen.

Cerisalze werden durch Oxalsäure reduziert.[4]

Da die Erdoxalate mit Alkalien sehr leicht Alkalidoppeloxalate bilden, ist es falsch, wenn man z. B. Lösungen der Alkalidoppelsulfate mit Oxalsäure fällt. Entgegen älterer Literatur behauptet Wild in neuester Zeit[5], daß Kaliumoxalat nur einfache Oxalate der seltenen Erden fällt.

a) Fällen mit Oxalsäure.

Wie wir oben gesehen haben, ist es vorteilhaft, die Erden der Mineralaufschlüsse direkt mit Oxalsäure auszufällen, weshalb auch die meisten Forscher sich dieser Methode bedienten.

Die Extraktionen der Aufschlüsse fällten mit Oxalsäure: Marx[6], Berzelius[7], Berlin[8], Svanberg[9], Bunsen, Vogler,

[1] Auer v. Welsbach, Mhft. Ch. 1885, **5**, S. 513.
[2] Dennis und Kortright, Z. an. 1894, **6**, S. 35.
[3] Berzelius, Pg. A. 1829, (2) **16**, S. 396.
[4] Mosander, Pg. A. 1843, (3) **60**, S. 305; J. pr. 1843, **30**, S. 283.
[5] Wild, Z. an. 1904, **38**, S. 196.
[6] Marx, Jahrb. d. Chem. u. Phys. 1828; Schweig. Jour. 1828, S. 481 — Cerit.
[7] Berzelius, Pg. A. 1829, (2) **16**, S. 396 — Thoritsulfatlaugen.
[8] Berlin, K. Vet. Ak. Hdl. 1835, p. 209; B. J. 1837, S. 101.
[9] Svanberg, Pg. A. 1845, (3) **66**, S. 311; B. J. 1846, S. 149 — Eudialyt.

Jegel[1], Holzmann[2], Rammelsberg[3], Bahr und Bunsen[4], Bührig[5], Frerichs und Smith[6], Nilson[7], Smith[8], Crookes[9], Krüss und Nilson[10], Dennis und Kortright[11], Phipson[12], Delafontaine[13], v. Scheele[14], Behrens[15], Böhm.

Hat man ein Mineral mit Kalium- oder Natriumbisulfat aufgeschlossen, wie z. B. Fergusonit, so wird man gut tun, zuerst die Erden mit Ammoniak abzuscheiden, den gut ausgewaschenen Niederschlag in Säuren zu lösen und hierauf erst mit Oxalsäure zu fällen. Fällt man aber unbeachtet wie Krüss und Nilson[16] aus solchen Aufschlüssen die Erden mit Oxalsäure, so muß man nach dem Verglühen der Oxalate die Oxyde mit Wasser auskochen, um das Alkali zu extrahieren.

Reinere Materialien fällten z. B.: Popp[17], jedoch nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak. Cleve[18] fällte die letzte Ammoniak-Lanthanfraktion, also auch neutrale Lösung, da bekanntlich Lanthanoxalat in verdünnten Säuren etwas löslich ist. Brauner[19] fällte ein sehr reines Didym, bei der Atomgewichtsbestimmung mit Ammoniak. Fresenius und Hintz[20]

---

[1] Bunsen, Vogler, Jegel, L. A. 1858, **105**, S. 42; J. pr. **73**, S. 200—201 — Cerit.

[2] Holzmann, J. pr. 1858, **75**, 321 — Cerit.

[3] Rammelsberg, Pg. A. 1859, **108**, S. 45 — Cerit.

[4] Bahr und Bunsen, L. A. 1866, **137**, S. 1 — Gadolinit.

[5] Bührig, J. pr. 1875, (2) **12**, S. 216 — Cerit.

[6] Frerichs und Smith, L. A. 1878, **191**, S. 337 — Cerit.

[7] Nilson, Ber. 1882, **15**, 2, S. 2520 — Thorit.

[8] Smith, Am. Chem. J. **5**, p. 44—51; Ber. 1883, **16**, 2, S. 1887 — Samarskit.

[9] Crookes, Ch. N. 1886, **54**, p. 41—43 — Cerit.

[10] Krüss und Nilson, Ber. 1887, **20**, 1, S. 1666—1667 u. 1677 — Thorit und Fergusonit; das. **20**, 2, S. 2134 — Wöhlerit.

[11] Dennis und Kortright, Z. an. 1894, **6**, S. 35 — Monazit.

[12] Phipson, Ch. N. 1896, **73**, p. 145; C. C. **96**, 1. S. 1052 — Granit.

[13] Delafontaine, Ch. N. 1897, **75**, p. 229—230, C. C. 1897, **2**, S. 98 — Fergusonit.

[14] v. Scheele, Z. an. 1898, **17**, S. 315 — Monazit.

[15] Behrens, Arch. Neer. 1901, (2) **6**, S. 70 und 88; C. C. 1902, **1**, S. 296.

[16] Krüss und Nilson, Oefv. K. Vet. Fhd. 1887, Nr. 5; Ber. **20**, 1, S. 1677.

[17] Popp, L. A. 1864, **131**, 185 — Ytteriterden.

[18] Cleve, Bull. chim. 1874, **21**, p. 196.

[19] Brauner, Mhft. Ch. 1882, **3**, S. 499.

[20] Fresenius und Hintz, Z. alyt. 1896, **35**, S. 530.

fällten die seltenen Erden des Thornitrats des Handels mit Oxalsäure, nachdem sie zuvor die Thorerde mit $Na_2S_2O_3$ abgeschieden hatten.[1]

Bei der Analyse bedienten sich der Oxalsäurefällung z. B.: Finkener[2], Engström[3], Gorceix[4], Blomstrand[5], Bäckström[6], Glaser[7], Hintz und Weber[8], Jones[9], Meyer und Jacoby.[10]

Soll die Abscheidung der Erden eine quantitative sein, so hat man je nach der Erde mehr oder weniger auf den Grad der sauren Reaktion zu sehen. So z. B. ist die Fällung von Lanthan selbst aus neutraler Lösung nicht vollständig, da die frei werdende Säure lösend wirkt, erst ein Zusatz von Ammoniak bewirkt vollständige Fällung.[11] Daher empfehlen Muthmann und Roelig (s. unten) für diesen Zweck Ammonoxalat. Auch Brauner[12] beobachtete das gleiche am Ceroxalat, als er eine kochend heiße Lösung von Cersulfat mit einer solchen von Oxalsäure fällte Infolge teilweiser Löslichkeit des Ceroxalats in freigewordener Schwefelsäure, selbst nach längerem Stehen, war ein kleiner Teil Cererde in Lösung geblieben. Hintz und Weber[13] nennen die Fällung der Cerosalze aus schwach salzsaurer Lösung fast vollständig, auch Holzmann[14] empfiehlt die Lösungen der Ceriterden zu diesem Zweck nicht zu sauer zu machen, jedoch wurden diese Angaben von vielen Chemikern unberücksichtigt gelassen.

---

[1] Dennis und Chamot, a. a. O. — Gemisch von Lanthan und Didym; Lesinsky, Dis., Universität Bern, S. 11 — Thorerde.

[2] Finkener, Z. alyt. 1864, **3**, S. 369; Pg. A. **118**, S. 503 — Samarskit.

[3] Engström, Dis., Upsala 1877; Z. f. K. 1879, **3**, S. 191—193 — Orthit.

[4] Gorceix, C. r. 1885, **100**, p. 357 — Monazit.

[5] Blomstrand, Geol. Fören. Förhdl. 1887, **9**, p. 160; Z. K. 1889, **15**, S. 99—102 — Monazit.

[6] Bäckström, Z. K. 1890, **16**, S. 83 — Mosandrit und Johnstrupit.

[7] Glaser, Z. alyt. 1897, **36**, S. 213 — Thorit.

[8] Hintz und Weber, Z. alyt. 1897, **36**, S. 28—30 — Thorit.

[9] Jones, Am. Chem. J. 1898, **20**, S. 345—358; C. C. 1898, **2**, S. 172 — Praseodymsalze.

[10] Meyer und Jacoby, Z. an. 1901, **27**, S. 364; Dis. Jacoby S. 20.

[11] Zschiesche, J. pr. 1869, **107**, S. 72.

[12] Brauner, Sb. W. 1885, **92**, 2, S. 834.

[13] Hintz und Weber, Z. alyt. 1897, **36**, S. 30.

[14] Holzmann, J. pr. 1858, **75**, S. 321.

Obgleich das Scandiumoxalat löslicher zu sein scheint als die der übrigen Erden, so findet es sich doch in den ersten Fraktionen, wenn man ein Gemenge von Scandium und Ytterbiumsalz partiell fällt.[1] Ytterbiumoxalat ist in verdünnten Säuren sehr wenig löslich.[2] Ebenso sind die Oxalate der übrigen Yttererden in verdünnten Säuren etwas löslich.[3] Nach Berlin[4] hingegen soll man die quantitative Bestimmung der alten Yttria (Ytteriterden) gut mit Oxalsäure ausführen können — in neutralen oder schwach salzsauren Lösungen.

Thoroxalat ist von allen Erden am schwersten löslich, selbst in starken Mineralsäuren.[5] Berzelius[6] bezeichnet dessen Löslichkeit in verdünnten Säuren als höchst unbedeutend und Hintz und Weber[7] die Fällung so gut wie vollständig, Chydenius[8] ist derselben Meinung. Zirkonoxalat ist im Überschuß von Oxalsäure leicht löslich.[9]

Man vergleiche auch das Kapitel „Trennung der seltenen Erden durch partielle Löslichkeit der Oxalate".

Über die Umwandlung der Hydroxyde in Oxalate durch Digerieren derselben mit Oxalsäure befinden sich die genauen Angaben S. 16.

b) Fällen mit Ammonoxalat.

Wie wir soeben gesehen haben, ist es besonders bei quantitativen Arbeiten erforderlich, die frei werdende Mineralsäure zu binden, um zu vermeiden, daß geringe Teile der Erden in Lösung bleiben. Alkalioxalate kann man aber nicht verwenden, da hierbei Alkalidoppelsalze ausfallen, wodurch Alkali vom Oxyd zurückgehalten wird, welches man mit Wasser nur schwierig und un-

---

[1] Cleve, C. r. 1879, **89**, S. 421; Nilson, C. r. 1879, **88**, p. 647; C. C. 1879, S. 356.

[2] Nilson, Ber. 1880, **13**, 2, S. 1437.

[3] Cleve und Höglund, Bih. K. Vet. Hdl. 1873, **1**, 3, Nr. 8; Ber. 1873, **6**, S. 1468 — Yttrium und Erbium.

[4] Berlin, Pg. A. 1838, **43**, S. 111—112.

[5] Drossbach, Z. an. 1901, Heft 26, S. 656.

[6] Berzelius, Pg. A. 1829 (2), **16**, S. 412.

[7] Hintz und Weber, Z. alyt. 1897, **36**, S. 30.

[8] Chydenius, Dis., Helsingfors 1861; Pg. A. 1863, (2) **119**, S. 53—54.

[9] Behrens a. a. O.; Venable und Belden, J. Am. Ch. Soc. **20**, S. 273 bis 276; C. C. 1898, **1**, S. 1095; s. auch Bd. I, S. 72.

vollständig extrahieren kann.[1] Nach Wild[2] fällt Kaliumoxalat die Erden nicht als Doppelsalze.

Aus den oben angeführten Gründen finden wir auch oxalsaures Ammon fast ausschließlich bei reineren Präparaten oder bei der Analyse verwendet. Thomson[3] scheint der erste gewesen zu sein, welcher oxalsaures Ammon als Fällungsmittel für die Ceriterden verwendete, worauf Laugier 1814 (a. a. O.) mit Oxalsäure direkt fällte.

Scheerer[4] versetzte sogar die neutralisierte Lösung der Yttererden vor der Ammonoxalatfällung mit Ammonacetat; der Niederschlag ließ sich aber sehr schwer filtrieren. Damour und Saint-Claire Deville[5] fällten Ceriterden, Delafontaine (a. a. O.) Erbium; letzterer setzte etwas Chlorammonium hinzu, um das trübe Durchlaufen beim Filtrieren zu verhindern. Bei Anwendung von Wärme erhält man zwar einen kristallinischen Niederschlag, der sich aber nur teilweise und langsam an die Gefäßwandungen festsetzt. Oxalsaure Yttererde geht noch viel leichter durchs Filter als Erbium und Terbium; s. auch: Bahr und Bunsen (a. a. O.), Nordenskiöld[6] und Schützenberger (a. a. O.); Browning.[7]

Als analytisches Mittel wurde Ammonoxalat verwendet von: Connell[8], Scheerer[9], Rammelsberg[10], Hermann[11], Holz-

[1] Scheerer, Pg. A. 1842, **56** (2), S. 498; J. pr. 1842, **27**, S. 77; Pg. A. 1840, (3) **51**, S. 470 und 474; Delafontaine, Bibliotheque Univers. et Rev. Suisse 1865; Arch. sc. ph. et nat. 1864, **21**, 1. Oct.; J. pr. 1865, **94**, S. 297—304; L. A. 1865, **134**, S. 107.

[2] Wild, Z. an. 1904, **38**, S. 196.

[3] Thomson, Trans. Edb. 1811, Thomsons Annal. of Philosophy **23**, p. 356; Gilb. An. 1813, **14**, S. 123—125; K. W. Supplementbd. 1816, **1**, S. 455.

[4] Scheerer, Pg. A. 1842, (2) **56**, S. 498; J. pr. 1842, **27**, S. 77.

[5] Damour und Saint-Claire Deville, C. r. 1864, **59**, 272.

[6] Nordenskiöld, C. r. 1886, 4, **103**, p. 797.

[7] Browning, Z. an. 1900, **22**, S. 298 — reines Cer.

[8] Connell, Edinburgh new philosoph. Journ. **20**, S. 300.

[9] Scheerer, a. a. O. 1840.

[10] Rammelsberg, Pg. A. 1859, **108**, S. 48 — aus schwach essigsaurer Lösung, wie Scheerer oben — Analyse der Cersalze.

[11] Hermann, J. pr. 1861, **82**, S. 387 — Didym.

mann[1], Lange[2], Rose[3], Delafontaine[4], Brush und Penfield[5], du Bois und Liebknecht[6], Bodmann.[7]

Bekanntlich hatte Bunsen beobachtet, daß Thoroxalat sich leicht in einer heißen Ammonoxalatlösung löst, auch Zirkonoxalat zeigt diese Eigenschaft, so daß man hierauf eine Trennung der Erden gegründet hat — s. Bd. I, S. 72 u. S. 444.

Soll daher die Fällung des Thoriums eine quantitative sein, so hat man einen Überschuß des Fällungsmittels zu vermeiden.

Glaser[8] gibt für die Bestimmung der Thorerde in Gemischen folgende Vorschrift:

Man löst die Oxyde der Erden in Schwefelsäure, stumpft den größten Teil der freien Säure durch Ammoniak ab und setzt zu der siedend heißen Lösung eine ebensolche von oxalsaurem Ammon im Überschuß und nach ganz kurzer Zeit, ehe Abkühlung eintritt, einige Kubikzentimeter einer Lösung von essigsaurem Ammon (wie dieses von Scheerer 1842 — a. a. O. — empfohlen wurde). Beim Abkühlen fallen sämtliche Cermetalle (Ytteritmetalle, falls solche vorhanden, natürlich auch) als Oxalate nieder, während Thorerde in Lösung bleibt. Nach längerem Stehen (am besten über Nacht) wird filtriert, im Filtrat die Thorerde durch überschüssiges Ammoniak abgeschieden und zur Wägung gebracht.

Da das durch Ammonoxalat in Lösung gebrachte Thoroxalat durch Mineralsäure wieder gefällt wird, so ist es, wie gleich bemerkt werden soll, durchaus nicht gleichgültig, bis zu welchem Grade die Lösung neutralisiert wird.

Eine gute Trennung läßt sich somit nach Glasers Methode von vornherein nur bei einer möglichst neutralen Lösung erwarten. Benz[9] hat aber nachgewiesen, daß durch eine einmalige Fällung mit Ammonoxalat, auch bei Zusatz von

---

[1] Holzmann, J. pr. 1861, **84**, S. 78 — Cer.
[2] Lange, J. pr. 1861, **82**, S. 135 — Cer.
[3] Rose, Pg. A. 1863 (1), **118**, S. 502 — Samarskit.
[4] Delafontaine, L. A. 1864, **131**, p. 105 — Atomgewicht des Thoriums.
[5] Brush und Penfield, Am. J. Sc. 1883, **25**, S. 459 — Monazit.
[6] du Bois und Liebknecht 1899, Ber. **32**, 3, S. 3346 — Cer, Neodym, Praseodym usw.
[7] Bodmann, Z. an. 1901, **27**, S. 251.
[8] Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612.
[9] Benz, Z. agw. 1902, **13**, S. 299.

Ammonacetat, unter keinen Umständen eine zuverlässige Trennung des Thoriums von Cer erreicht wird.

Für eine Wiederholung der Fällung ergeben sich aber aus der Beständigkeit der Oxalate gegen Säuren und dem schlechten Filtrieren so viele Schwierigkeiten, daß daran nicht gedacht werden kann.

Glaser fällte die aus 1 g Monazitsand durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Schmelzen mit Pyrosulfat erhaltene Lösung (Sulfate der seltenen Erden und eine den Erden äquivalente Menge freier Phosphorsäure) nach dem Abstumpfen des größten Teils der Säure mit 50 ccm Ammonoxalatlösung, wodurch die Monaziterden gefällt werden, Zirkon und Beryllium aber mit den übrigen Basen und der Phosphorsäure in Lösung bleiben. Bezugnehmend hierauf teilt Glaser in einer späteren Arbeit[1] mit, daß bei diesem Verfahren möglicherweise Teile von Thorium ebenfalls der Fällung entzogen worden seien und ein größerer Überschuß von Ammonoxalat als zur Lösung des Zirkons nötig sei, vermieden werden müsse. Als Glaser dann bei einer neuen Analyse diese Annahme nicht bestätigt fand, glaubte er die vollständige Fällung der Thorerde der katalytischen Wirkung einer Erde der Cergruppe zuschreiben zu müssen, bemerkte aber ausdrücklich, daß diese Erde nicht Cer selbst sein könne. Benz (a. a. O.) hat allerdings gezeigt, daß der Cererde eine solche Wirkung zukommt, für die vorliegende Frage dieselbe jedoch nicht in Betracht komme. Glaser übersah, daß die Phosphate der Monaziterden nur durch einen ziemlichen Überschuß freier Mineralsäure in Lösung gehalten werden. Daher darf das die Sulfate der seltenen Erden, Phosphorsäure, Titansäure usw. enthaltende Filtrat vor der Fällung mit Oxalsäure nicht zu weit verdünnt werden, da sonst leicht die Phosphate der seltenen Erden unlöslich ausfallen; zweckmäßig fällt man zuerst die Hauptmenge der Erden in der nur wenig verdünnten Lösung durch überschüssige Oxalsäure aus und verdünnt darauf erst stärker; hat man zum Schluß genügend verdünnt, so fallen die Erden nach längerem Stehen quantitativ aus, während Phosphorsäure und Titansäure usw. in Lösung bleiben.[2] Diese freie Säure ist es, die die Lösung des Thoroxalats selbst in einem

[1] Glaser, Z. alyt. 1897, S. 213.
[2] G. v. Knorre, Z. agw. S. 723.

großen Überschuß von Ammonoxalat verhindert, denn bekanntlich wird in Ammonoxalat gelöstes Thoroxalat durch Mineralsäure, Oxalsäure und auch Phosphorsäure so gut wie vollständig gefällt. Die Menge der freien Säure, die nötig ist, um die seltenen Erden bei Gegenwart einer äquivalenten Menge Phosphorsäure in Lösung zu halten, wurde von Benz (a. a. O.) in einem speziellen Falle bei Versuchen über die fraktionierte Fällung der Erden aus einer Monazitlauge genau bestimmt. Um 0,0546 g Thorerde als Phosphat in Lösung zu halten, waren über 200 ccm $^1/_5$ N-Salpetersäure notwendig, während für das Cerphosphat schon 40 ccm genügten.

Bei einem anderen Versuch wurde eine Mischung von 0,0735 g ThO_2, 0,1099 g CeO_2 und 0,2 g La_2O_3 als Nitrate gelöst, mit genügend H_2SO_4 und einer ungefähr den Erden äquivalenten Menge Phosphorsalz versetzt; hierauf stumpfte man die freie Säure vorsichtig ab, bis eine schwache Trübung entstand, die durch wenige Tropfen H_2SO_4 wieder entfernt wurde. 75 ccm kalt gesättigter Ammonoxalatlösung genügten zur vollständigen Fällung. Im Filtrat von der bei Gegenwart von Phosphorsäure vorgenommenen Ammonoxalatfällung waren nach zwölfstündigem Stehen zugegen: ThO_2 keines, CeO_2 ca. 0,0025 g und La_2O_3 ca. 0,0065 g.

Die Oxalatfällung scheint also gerade für das am schwächsten basische Thorium am günstigsten zu verlaufen.

Vgl. auch: Aufschließen der Mineralien — Monazit

II. Das direkte Überführen der Oxalate in Nitrate, Sulfate, Carbonate, Hydroxyde und Oxyde.

Die geglühten Oxyde der seltenen Erden zeigen bekanntlich verschiedene Löslichkeit in Mineralsäuren. Zirkon-, Thor- und Cererde sind die am schwersten löslichen und selbst Gemische, worin der Cergehalt 50 % übersteigt, leisten hierbei denselben Widerstand wie reine Cererde. Aber nicht allein von der Zusammensetzung der Oxyde, sondern auch von der mechanischen Beschaffenheit und der Gegenwart fremder Verunreinigungen ist die Löslichkeit abhängig, so daß man in vielen Fällen unüberwindlichen Schwierigkeiten begegnet. Trotzdem haben die meisten Chemiker diesen Weg beschritten, um das Cer von vornherein in den vierwertigen Zustand überzuführen, wie es die Abschei-

dung des Cers zur Bedingung macht. Wie wir unten bei den Hydroxyden sehen werden, kann man diesen Zweck auch auf nassem Wege erreichen.

Handelt es sich nicht darum, von vornherein eine Lösung herzustellen, die das Cer in der vierwertigen Form enthält, sondern geschieht die Oxydation nachträglich in der Lösung — oder handelt es sich um andere Erden, so entfernt man die Oxalsäure am einfachsten durch Kochen des Oxalatgemisches mit konzentrierter Salpetersäure.

1. Nitrate.

Daß die Ceritoxalate sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Salpetersäure lösen, hatte bereits 1811 Thomson (a. a. O.) beobachtet. Mosander (s. Bd. I, S. 298) benutzte, nachdem er die zusammengesetzte Natur der alten Cererde erkannt hatte, dieses Verhalten für eine Trennung des Lanthans vom Didym und auch für die Yttererden. Löst man nämlich durch Erwärmen ein Gemisch von Lanthan- und Didymoxalat in konzentrierter Salpeter- oder Salzsäure, so scheidet sich nach dem Erkalten hauptsächlich Didymoxalat in kleinen rosenroten Kristallen — Prismen ab.[1]

Kocht man hingegen anhaltend eine solche Lösung, so wird die Oxalsäure oxydiert, während die Nitrate der Erden entstehen.

Debray[2] ist jedenfalls der erste gewesen, welcher auf diese Weise eine direkte Überführung der Oxalate in Nitrate bewerkstelligte.

Es ist zweckmäßig, die Oxalate langsam in die doppelte Gewichtsmenge Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4)[3] einzutragen und auf freier Flamme zum Sieden zu erhitzen, unter zeitweiligem Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, bis die Gasentwicklung beendet ist (Benz). Die Gegenwart von Cer und Praseodym beschleunigt die Oxydation der Oxalsäure (priv. Mitt. N. O. Witt).

Hierbei bilden sich zunächst, indem die Oxalate in Lösung gehen, Zwischenprodukte — Verbindungen von Oxalaten mit Nitraten —, welche sich bei nicht genügend lange fortgesetztem Erhitzen aus der erkalteten Lösung in Form von Blättchen abscheiden. Diese Oxalonitrate der seltenen Erden sind wie die

[1] Marignac, L. A. 1853, **88**, S. 244; An. Chim. (3) **38**, S. 148.
[2] Debray, C. r. 1883, **96**, p. 828; Ber. 1883, **16**, 1, S. 1096.
[3] Schottländer a. a. O.; Meyer und Marckwald, Ber. 1900, **33**, Heft 16, S. 3005.

analogen Oxalochloride von André Job (s. Bd. I, S. 301) beschrieben worden; sie sind dem Calciumoxalochlorid, dem Bleioxalonitrat und ähnlichen Doppelverbindungen vollkommen an die Seite zu stellen. (Meyer und Marckwald a. a. O.; s. auch: Trennung durch partielle Löslichkeit Bd. I, S. 298.)

Es bedienten sich dieser Methode: Crookes[1], Schottländer[2], Dennis und Kortright[3], Dennis und Magee[4], Schützenberger[5], v. Scheele[6], Schützenberger und Boudouard[7], Wyrouboff und Verneuil[8], Urbain[9], Meyer und Marckwald[10], sowie Böhm.

Da das Thoroxalat am meisten der Salpetersäure widersteht, benutzte Brauner[11] dieses Verhalten für eine Gewinnung der Thorerde aus thorerdearmen Erdgemischen.

Die Erden werden aus sehr stark sauren Lösungen durch langsamen Zusatz als Oxalate gefällt (s. Bd. I, S. 305) und die Lösung samt Niederschlag mit konzentrierter Salpetersäure (von 60 bis 65 %) bei 100° digeriert, wodurch sich nach und nach die trübe Flüssigkeit klärt. Zunächst wird die anwesende freie Oxalsäure oxydiert, wodurch normales Thoroxalat entsteht; hierauf werden die Oxalate aller übrigen stärker basischen Erden oxydiert und in Nitrate umgewandelt. Das inzwischen kristallinisch gewordene Thoroxalat wird hierbei nur wenig angegriffen und bildet zum Schluß einen grob kristallinischen Niederschlag, der aus rhombischen, nahezu quadratischen Tafeln besteht (Behrens a. a. O., 1901, Böhm).

Die Zerstörung des Thoroxalates mit einer Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 unter Zusatz von wenig rauchender Salpetersäure

---

[1] Crookes, Ch. N. 1886, **54**, p. 42.
[2] Schottländer, a. a. O. 1892.
[3] Dennis und Kortright, Z. an. 1894, **6**, S. 36.
[4] Dennis und Magee, Z. an. 1894, **7**, S. 254.
[5] Schützenberger, Z. alyt. 1896, **35**, S. 643; C. r. **120**, p. 665; C. C. 1895, **1**, S. 871.
[6] v. Scheele, Z. an. 1897, **17**, S. 318.
[7] Schützenberger und Boudouard, C. r. 1897, **124**, p. 482.
[8] Wyrouboff und Verneuil, Bull. chim. 1897, **17**, S. 679; J. 1897, **1**, S. 1033.
[9] Urbain, An. Chim. 1900, **19**, S. 184.
[11] Meyer und Marckwald, a. a. O.
[12] Brauner, 1898, D. R. P. Nr. 97689 v. 31. Juli 1897; Patentbl. **19**, S. 440; C. C. 1898, **2**, S. 654.

geht nur schwer vor sich, jedoch bei Anwendung von rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade. Ohne allzu heftige Gasentwicklung gelingt die Umwandlung vollständig.

Bei Anwendung kleiner Quantitäten, wie solche bei der Analyse Verwendung finden, ist das Verfahren wohl brauchbar und Zeit ersparend, jedoch bei größeren Mengen höchst langwierig; in einem solchen Falle wählt man den Weg über das Sulfat; s. unten.

Benz (a. a. O.) spült die Oxalate (von ca. 0,1 Oxyden) mit möglichst wenig Wasser in eine Porzellanschale, spritzt das Filter wiederholt mit heißer konzentrierter Salpetersäure und Wasser ab und dampft bis beinahe zur Trockne ein. Nun werden erst einige Kubikzentimeter konzentrierte reine und sodann 20 ccm rauchende Salpetersäure hinzugefügt, mit einem Uhrglas bedeckt und die Schale auf das Wasserbad gesetzt. Nach kurzer Zeit kommt die Reaktion in Gang. Nachdem die Gasentwicklung vollständig beendet, spült man Uhrglas und Wandungen der Schale sorgfältig ab und dampft zur Trockne ein. Will man alle freie Salpetersäure vertreiben, wie solches für event. darauf folgende Wasserstoffsuperoxydfällung (s. Bd. I, S. 151) erforderlich ist, so dampft man nochmals mit etwas Wasser ein. Durch Kombination der direkten Überführung der Oxalate in Nitrate mit der Wasserstoffsuperoxydmethode (s. Bd. I, S. 151) fallen bei der Monazitanalyse alle Zwischenoperationen (wie Einäschern und Glühen der Oxalate, Abrauchen derselben mit Schwefelsäure) fort, so daß die Thoriumbestimmung hierdurch ganz bedeutend vereinfacht wird.

2. Sulfate.

Thoraxalat in Sulfat direkt umzuwandeln gelingt offenbar leichter. Man trägt das fein gepulverte Oxalat in Portionen in konzentrierte heiße Schwefelsäure ein und erhitzt so lange, bis die Gasentwicklung beendet ist. Nach dem Entwässern der Sulfate löst man dieselben in kaltem Wasser, wobei es vorkommt, daß hin und wieder unverbrannte Kohlepartikelchen — aus der Oxalsäure stammend — in der Flüssigkeit suspendieren.[1]

Bunsen[2] und Böhm[3] wandelten die Ceritoxalate direkt in

[1] Lesinsky, Dis., Bern 1898, S. 10 — Thoriumoxalat.
[2] Bunsen, L. A. 1853, **86**, S. 285.
[3] Böhm, Verlag Fr. Starke, Halle a. S.

Sulfate um, indem sie die Oxalate in heiße konzentrierte H_2SO_4 eintrugen, was außerordentlich schnell unter lebhafter CO- und CO_2-Entwicklung von statten ging. Wenn man Sulfate fraktioniert kristallisieren will, so sollte man sich dieser Methode unbedingt bedienen, da man hierdurch viel Zeit und Arbeit spart.

3. Carbonate.

Drossbach[1] zersetzte die Ceritoxalate durch einen großen Überschuß von Soda und löste die gut ausgewaschenen Carbonate in Salpetersäure.

4. Hydroxyde.

Durch Behandlung der Erdoxalate mit Ätzkali (nicht NaOH, da Natriumoxalat bedeutend schwerer löslich ist als Kaliumoxalat.) verwandelte Drossbach[2] dieselben in Hydrate. Auf diese Weise erhält man das Cer, wenn es sich um solches handelt, nur in der dreiwertigen Form. Will man jedoch hiermit eine Oxydation desselben verbinden, so kann man die Hydroxyde mit Wasserstoffsuperoxyd behandeln, wie dieses Bd. I, S. 154 beschrieben ist. Die gelben kristallinischen Niederschläge lassen sich leicht absaugen und waschen; bei 120° getrocknet lösen sich dann dieselben in konzentrierter Salpetersäure zu einer tief dunkelroten Flüssigkeit. Hierbei muß bemerkt werden, daß ein längeres Trocknen durchaus notwendig ist, um die Superoxyde des Cers zu zerstören, weil diese sich in Säuren wie Wasserstoffsuperoxyd verhalten, d. h. beim späteren Auflösen in Salpetersäure vollständige Reduktion der Cerilösungen bewirken würden (Meyer und Marckwald a. a. O.). Ein anderes Mal empfehlen Meyer und Jacoby[3], das Trocknen bei 130° vorzunehmen.[4]

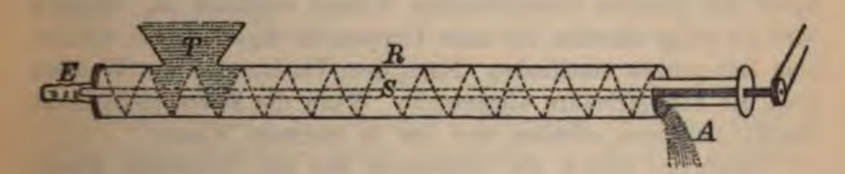
5. Oxyde.

Das Glühen der Oxalate kann man bei größeren Mengen unbedenklich in einer Eisenschale mit flachem Boden bewerk-

[1] Drossbach, Ber. 1901, S. 3506.
[2] Drossbach, Ber. 1896, **29**, 3, S. 2454.
[3] Meyer und Jacoby, Z. an. 1901, **27**, S. 362; Jacoby, Dis. Berlin, S. 23.
[4] S. auch Wyrouboff und Verneuil, C. r. 1899, **128**, p. 1331 bis 1334; C. C. 1899, **2**. S. 145.

stelligen, welche mit Sand gescheuert, getrocknet, mit Olivenöl eingerieben und dann zum beginnenden Glühen erhitzt wurde. Dadurch überzieht sich das Eisen mit einer fest anhaftenden Schicht von Fe_2O_3, welche auch nach anhaltender Benutzung der Schale nicht abblättert. Beim Glühen der Oxalate ist folgendes sehr zu beachten, besonders bei Verwendung der Oxyde zum Oxydverfahren (s. Bd. I, S. 189). Wenn nach Zerstörung der Oxalsäure und Verbrennen der Kohle das Oxyd kein ganz feines Pulver darstellt, sondern festere Klümpchen enthält, so muß dasselbe nach dem Erkalten im Mörser fein zerrieben und von neuem geglüht werden. Ein Anfeuchten mit Salpetersäure und nochmaliges Glühen im Tiegel, wie solches Frerichs und Smith[1] empfehlen, ist vollständig überflüssig. Beim Glühen schaufelt man mit einem Eisenspatel fleißig um, so daß alle Oxydteile, welche am rotglühenden Boden der Schale dessen Temperatur angenommen haben, bei dieser Temperatur mit der Luft in Berührung kommen können. So erhält man die Oxyde als vollkommen gleichmäßiges feines Pulver — bei rohen Ceritoxyden von dunkelschokoladenbrauner Farbe. Ein Oxyd, das im Innern hell gebliebene Partikelchen enthält, ist für das Oxydverfahren nicht brauchbar (Auer v. Welsbach a. a. O.; Schottländer a. a. O.).

Der nachstehend beschriebene, kontinuierlich wirkende Apparat, in erster Linie für die Tecknik bestimmt, eignet sich auch sehr gut für das Laboratorium. Da er gestattet, in einem Raume, der kaum den Inhalt eines größeren Platintiegels erfüllt, kontinuierlich viele Kilogramm mehr oder minder pulveriger Substanzen in jedem Gase zu glühen.



Die höchst einfache Vorrichtung besteht aus der gezogenen Röhre *R* mit Transportschnecke *S*, die keiner Führung bedarf und einige Millimeter Spielraum besitzt, somit auch keines

[1] Frerichs und Smith, L. A. 1878, **191**, S. 337.

Schmiermaterials bedarf. *R* wird beliebig erhitzt, *S* durch eine Schnurscheibe mittels Drahtlitze angetrieben und das Material bei *T* eingeführt, während bei *E* irgend ein Gas eingeleitet werden kann. Bei *A* fällt das noch glühende Produkt heraus.

Hat ein solches Röhrchen z. B. 1 qcm Querschnitt und 30 cm Länge, bewegt sich die Schnecke in der Sekunde einmal um die Achse, so verbleibt der eingetragene Körper eine volle Minute in der glühenden Röhre, wird ununterbrochen durchgerührt und wird (wenn auch sehr schlechter Wärmeleiter) die Röhre sicher glühend verlassen. Wenn die Neigung (nach obiger Annahme) $^1/_2$ beträgt, fördert die Schnecke ungefähr $^1/_2$ ccm pro Sekunde, d. h. 18 Liter in zehn Stunden.

Der Apparat eignet sich somit zum Ausglühen selbst sehr bedeutender Substanzmengen in Platingefäßen.

Bei Anwendung eines Verbrennungsofens und eines einzölligen Gasrohes von ca. 80 cm Länge lassen sich leicht im Tage 100 kg Substanz ausglühen und zwar in jeder beliebigen Atmosphäre.[1]

6. Lösen der Oxyde.

Die Löslichkeit der verschiedenen Erden in Mineralsäuren ist bekanntlich sehr verschieden. Zirkonerde, Thorerde und Cererde sind diejenigen Erden, welche sich nicht direkt in Säuren lösen und erst längerer Einwirkung heißer konzentrierter Schwefelsäure weichen.

Berzelius[2] beschreibt als beste Methode, geglühte Zirkonerde wieder in lösliche Form zu bringen, dieselbe fein zu pulvern und dann mit konzentrierter Schwefelsäure zu vermischen, welche zuvor mit gleichen Gewichtsteilen Wasser verdünnt ist. Hiermit wird sie einige Stunden bei einer Temperatur digeriert, bei welcher kein Zerspritzen stattfindet. Nach dem Verdampfen des Wassers wird die Schwefelsäure abgeraucht. Wenn die Masse nicht mehr raucht, läßt man erkalten und löst in warmem Wasser.

Warren[3] schloß die Zirkonerde mit der fünffachen Menge Kaliumpyrosulfat auf, setzte nach dem Erkalten einen Überschuß

---

[1] Drossbach, Ber. 1900, **33**, Heft. 3.

[2] Berzelius, Pg. A. 1825, (2) **4**, S. 144—145; B. J. 1826, 5. Jahrg., S. 110.

[3] Warren, Pg. A. 1857, (3) **102**, S. 449.

von H_2SO_4 hinzu, rauchte ab und behandelte nach dem Erkalten den Rückstand mit viel kaltem Wasser — nur $^2/_3$ ging hierbei in Lösung.

Marignac[1] bringt die Zirkonerde durch Schmelzen mit Fluorammonium in eine lösliche Verbindung. In Flußsäure ist Zirkonerde löslich.[2]

Thorerde wird nur von Schwefelsäure angegriffen und in lösliche Form übergeführt. Man rührt zu diesem Zweck die Erde mit H_2SO_4 zu einem Brei an und raucht die überschüssige Säure ab, bevor man die erkaltete Masse in Wasser löst.[3] Hierüber finden sich genaue Angaben bei der Sulfatmethode Bd. I, S. 317.

Über die Löslichkeit der Cererde und der übrigen Erden vgl. Bd. I, S. 119.

II. Das Fällen der Hydroxyde.

Die seltenen Erden werden durch Ammoniak und Ätzalkalien als Hydroxyde gefällt, welche gallertartig und dem Aluminiumhydroxyd durchaus ähnlich sind; sie bleiben nicht lange in der Flüssigkeit, aus welcher sie gefällt wurden, suspendiert und setzen sich leicht zu Boden; auf dem Filter klüften sie bald, oft selbst bevor alles Wasser abgelaufen ist, wodurch das Auswaschen um so unsicherer wird. Es empfiehlt sich daher, besonders wenn es sich um größere Mengen handelt, die Hydroxyde durch Dekantieren zu waschen und hierauf auf Leinwandtüchern (am besten Spitzbeuteln) von der Flüssigkeit zu trennen. Zum Schluß kann man mit heißem Wasser waschen.[4] Fällt man z. B. die Mineralaufschlüsse direkt mit Ammoniak, um von vornherein Kalk, Magnesium und die Alkalien zu entfernen, so ist dieser Modus unbedingt zu befolgen.

1. Ammoniak.

Weinsäure und Citronensäure verhindern völlig die Fällung der seltenen Erden — außer Yttererden — durch Ammoniak;

[1] Marignac, J. pr. 1861, **83**, S. 202.
[2] Venable und Belden, J. Am. Ch. Soc. 1898, **20**, p. 273—276; C. C. 1898, **1**, S. 1095.
[3] Berzelius, Pg. A. 1829, (1) **15**, S. 633; das. (2) **16**, S. 395; B. J. 1831, 10. Jahrg., S. 99; Chydenius, Pg. A. 1863, (2) **119**, S. 45—47.
[4] Krüss und Nilson, Ber. 1887, **20**, 1, S. 1676. Böhm.

Zucker, Hydroxylamin[1] und Ameisensäure üben keinen schädlichen Einfluß aus. Bei Gegenwart von viel essigsaurem Ammon bringt freies Ammoniak nur im großen Überschuß zugesetzt eine Fällung hervor, doch löst sich dieser Niederschlag in einem Überschuß von essigsaurem Ammon wieder auf. Aus diesem Grunde ist die Fällung durch Ammoniak bei Gegenwart von Essigsäure, die für sich die Fällung nur wenig beeinflußt, nicht zu empfehlen, da hierbei die Bildung von Ammonacetat unvermeidlich ist. Man muß daher bei Gegenwart von Essigsäure mit oxalsaurem Ammon fällen.[2] Vgl. auch: Allgemeines Verhalten der seltenen Erden zu den Reagentien — Ammoniak Bd. I, S. 43 und Trennung mittels Ammoniak Bd. I, S. 221.

Zirkonerde fällt man aus kalten Lösungen mit Ammoniak, da das aus heißen Lösungen gewonnene Zirkonhydroxyd in Form eines Niederschlages gewonnen wird, der von Salpeter- und Salzsäure kaum angegriffen wird, eine Erscheinung, die in der Umwandlung in die Metazirkonsäure ihre Erklärung finden dürfte. Daher dekantiert und wäscht man das Zirkonhydroxyd mit kaltem Wasser.[3]

Bei Gegenwart von Ammonacetat fällt Ammoniak in der Kälte einen leicht filtrierbaren Niederschlag, der in Essigsäure vollständig löslich ist, während dieses das Zirkonhydroxyd nicht tut (Mandl a. a. O.).

Bei manchen Erden ist die Fällung nicht quantitativ, es sind offenbar die sich hierbei bildenden Ammonsalze daran schuld. So z. B. berichtete von der alten Yttria (also Ytteriterden) bereits Berlin,[4] daß es bei der Analyse nicht vorteilhaft ist, dieselbe durch Ammoniak zu fällen, da das Hydrat etwas löslich ist; Ätzkali und Oxalsäure sollten sich hierzu besser eignen.

Hillebrand[5] fällte ein sehr reines Didym aus einer Chloridlösung mit Ammoniak — von 1,0626 g Oxyd blieben 0,0026 g in Lösung und Mengel[6] sagt, daß er beim Cer stets ca. $1\,^1/_2\,^0/_0$ zu wenig fand, wenn er mit Ammoniak die Bestimmung ausführte.

[1] Für Hydroxylamin ist dieses nur beim Thorium bewiesen, s. Trennung der seltenen Erden vom Uran S. 34.

[2] Bührig, J. pr. 1875, (2) **12**, S. 235—236; Venable und Belden, J. Am. Ch. Soc. **20**, p. 273—276.

[3] Alfred Mandl, Z. an. 1903, **37**, S. 254.

[4] Berlin, K. Vet. Ak. Hdl. 1835, p. 209; Pg. A. 1838, **43**, S. 107—108.

[5] Hillebrand, Pg. A. 1876, **158**, S. 75.

[6] Mengel, Z. an. 1899, S. 68.

Zirkonhydroxyd ist in starkem Ammoniak nicht merklich, in verdünntem etwas löslich.[1]

Da Oxalsäure und oxalsaures Ammon so generell in ihrer Anwendung als Fällungsmittel sind, finden wir, daß heute vom Ammoniak nur dann Gebrauch gemacht wird, wenn es sich um Trennung der seltenen Erden von Kalk, Alkalien und ähnlichen Metallen handelt, so z. B. beim Thoritaufschluß von Nilson[2], bei den Doppelsulfaten, s. Bd. I, S. 415 von Boudouard[3], Dennis und Chamot[4] und vielen anderen, zur Trennung von Kobalt, s. S. 32 von Beringer[5] usw.; Scheerer[6] fällte nach dem Aufschließen des Zirkons mit Soda die Zirkonerde mit Ammoniak, ebenso fällten diese Erde: Franz[7], Hornberger[8], Bailey[9], Rördam[10] u. a. m.

Bei der Analyse wurde Ammoniak angewendet von folgenden Forschern: Berzelius[11], Kjerulf[12], Brauner[13], Larsen.[14]

2. Ätzalkalien.

Wie wir oben gesehen haben, werden die seltenen Erden durch Ätzalkalien ebenfalls als Hydroxyde gefällt, jedoch ist es nicht empfehlenswert, sich derselben zu bedienen, da die an und für sich schlecht auszuwaschenden Hydroxyde leicht Alkali zurück-

---

[1] Venable, J. Am. Ch. Soc. **20**, p. 273—276; C. C. 1898, **1**, 1095.

[2] Nilson, Ber. 1882, **15**, 2, S. 2519.

[3] Boudouard, Bull. chim. (3) **19**, p. 10—13; C. C. 1889, **1**, S. 435.

[4] Dennis und Chamot, J. Am. Ch. Soc. **19**, p. 799—809; C. C. 1897, **2**, S. 1133.

[5] Beringer, L. A. 1842, **42**, S. 135.

[6] Scheerer, Pg. A. 1843, (2) **59**, S. 481—482; L. A. 1843, **48**, S. 224.

[7] Franz, Ber. 1870, **3**, S. 58.

[8] Hornberger, L. A. 1876, **181**, S. 234.

[9] Bailey, L. A. 1886, **232**, S. 232—257.

[10] Rördam, Medd. Gron. 7; Chem. Ztg. **13**, S. 73; C. C. 1889, **1**, S. 533.

[11] Berzelius, Gilb. An. 1818, **59**, S. 248 — Gadolinit; Pg. A. 1825, (2) **4**, S. 133 — Zirkon.

[12] Kjerulf, L. A. 1853, **87**, S. 13 — Cerit.

[13] Brauner, Mhft. Ch. 1882, **3**, S. 498 — Atomgewichtsbestimmung des Didyms.

[14] Larsen, Z. an. 1896, **12**, S. 94 — Analyse des Zirkonniobats; bei der Analyse des Yttriumniobats wurde einmal mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in HCl gelöst und hierauf mit Oxalsäure gefällt.

halten. Daher zieht man in solchen Fällen, wo man unbedingt Hydroxyde zur Abscheidung wählen muß, Ammoniak vor.

Nur wenige Forscher fällten die seltenen Erden mit KOH.[1]

Die Doppelsulfatlösungen wird man nach dem oben Gesagten ebenfalls vorteilhafter nicht mit Ätzalkalien ausfällen.

Die Löslichkeit des Zirkonhydrats in Natron- und Kalilauge ist von Clarke bestimmt worden.[2]

---

[1] Scheerer, Pg. A. 1840, (3) **51**, S. 467 — altes Lanthan = Lanthan und Didym; Rammelsberg, Pg. A. 1842, (1) **55**, S. 65 — altes Lanthan; Delafontaine, J. pr. 1865, **94**, S. 298 — terbiumreiche Fraktion; Klaproth, K. W. 1810, **5**, S. 768 — den Aufschluß des Zirkons mit KOH bezw. NaOH.

[2] s. Venable, J. Am. Ch. Soc. **20**, p. 273—276; C. C. 1898, **1**, S. 1095.

Achter Abschnitt.

Das Aufschließen der wichtigsten Mineralien als Ausgangsmaterial für die Darstellung seltener Erden.

Literatur.

1794. J. Gadolin, K. Vet. Ak. Hdl. 1794 (2. Vierteljahr); Cr. A. 1796, **1**, S. 315—316.
1795. Klaproth, Beitr. 1795, **1**, S. 205—209, 219—221, 223 bis 224, 229.
1797. A. G. Ekeberg, K. Vet. Ak. Hdl. 1797, S. 156—164; Cr. A. 1799, **2**, S. 64—65.
1801. Vauquelin, An. Chim. **36**, Nr. 107, p. 143—160; Cr. A. 1801, **1**, S. 231 und 233—235.
1802. I. Klaproth, Beitr. 1802, **3**, S. 58, 61—62, 64 und. 69.
1802. II. — Beitr. 1802, **3**, S. 267—268.
1804. W. Hisinger und J. Berzelius, A. Gehl. 1804, **2**, S. 399 und 403.
1804. Klaproth, A. Gehl. 1804, **2**. S. 306—307; Beitr. 1807, **4**, S. 145 bis 146; K. W. 1807. **1**, S. 571.
1807. I. Klaproth, Beitr. 1807, **4**, S. 128.
1807. II. — Beitr. 1807, **4**, S. 174.
1810. I. Klaproth, K. W. 1810, **5**, S. 689.
1810. II. — K. W. 1810, **5**, S. 768.
1818. J. Berzelius, Gilb. An. 1818, **59**, S. 247.
1821. Hisinger und Berzelius, Gmelins Handb. d. theor. Chem. 1821, **1**, S. 460.
1821. Klaproth, Gmelin's Handb. d. theor. Chem. 1821, **1**, S. 459—460.
1821. Laugier, Gmelins Handl. d. theor. Chem. 1821, **1**, S. 460.
1825. J. Berzelius, P. A. (2) **4**, S. 131—132.
1828. Marx, Schweig. Jahrb. **1**, 1828, S. 481.
1829. J. Berzelius, K. Vet. Ak. Hdl. 1829, St. **1**; Pg. A. 1829, (2) **16**, S. 386, 388, 395 und 397; B. J. 1831, 10. Jahrg., S. 98.
1833. Berthier, An. Chim. **50**, p. 362; L. A. 1833, **5**, S. 246—252.
1835. J. Persoz, J. pr. **6**, S. 49.
1839. Kersten, Pg. A. (2) **47**. S. 389—390 und 395.
1839. G. Rose, Pg. A. **48**, S. 555—557.
1839. Wöhler, L. A. 1839, **31**, S. 122; B. J. 1841, 20. Jahrg., S. 83.
1840. Th. Scheerer, Pg. A. (3) **51**, S. 465—466 und 475, 477—493.

1842. A. Beringer, L. A. **42**, S. 134—135; B. J. 1844, 22. Jahrg. S. 187—188.
1842. Th. Scheerer, Pg. A. (2) **56**, S. 480.
1843. Hermann, J. pr. **30**, S. 184.
1843. H. Rose, Pg. A. (2) **59**, S. 103.
1843. Th. Scheerer, Pg. A. 1843, (2) **59**, S. 481; B. J. 1845, 24. Jahrg. S. 106—107.
1844. I. Hermann, J. pr. **31**, S. 75—76; B. J. 1846, 25. Jahrg. S. 147—148.
1844. II. — J. pr. **31**, S. 89—94.
1844. III. — J. pr. **33**, S. 91.
1844. C. Rammelsberg, Pg. A. (3) **63**, p. 142—147.
1845. S. Svanberg, Oef. K. Vet. Fhdl. 1845, Nr. 3, p. 37; Pg. A. 1845, (3) **66**, S. 311; B. J. 1846, 25. Jahrg. S. 149.
1846. W. Hameberg, J. pr. 1846, **38**, S. 509—510.
1846. Wöhler, Pg. A. (1) **67**, S. 427.
1848. Marignac, Arch. sc. ph. et nat. **8**, p. 265; L. A. 1848, **68**, S. 212.
1849. — An. Chim. **17**, p. 209; J. pr. 1849, **48**, S. 406—407.
1853. Th. Kjerulf, L. A. **87**, S. 12—18.
1857. Charles F. Chandler, Pg. A. (3) **102**, S. 446—449.
1858. Bunsen, Vogler, Jegel, J. pr. **73**, S. 201—202; L. A. 1858, **105**, S. 40.
1858. M. Holzmann, J. pr. **75**, S. 321.
1859. C. Rammelsberg, Pg. A. **108**, S. 45.
1860. Marignac, An. Chim. (3) **60**, p. 261; Arch. sc. ph. et nat. **8**, p. 121; L. A. 1860, **116**, S. 361; Z. 1860, S. 134.
1860. A. E. Nordenskiöld und J. J. Chydenius, Oefv. K. Vet. Fhd. 1860, Nr. 3; J. pr. 1860, **81**, S. 207; Pg. A. 1860 (2) **110**, S. 642.
1861. L. Th. Lange, J. pr. **82**, S. 130.
1861. Marignac, J. pr. **83**, S. 202; An. Chim. (3) **60**, p. 257.
1863. D. M. Balch, Am. J. Sc. (2) **23**, Nr. 99, S. 348; J. pr. 1863, **88**, S. 191.
1863. M. Delafontaine, Arch. sc. ph. et nat., Dec. 1863, **18**, p. 343; L. A. 1864, **131**, S. 101—102; Z. alyt. 1864, **3**, S. 526; J. pr. 1865, **94**, S. 197.
1863. H. Rose, Pg. A. (1) **118**, S. 497—516; Z. alyt. 1864, **3**, S. 369—370.
1864. Hermann, J. pr. **93**, S. 111.
1866. Bahr und Bunsen, L. A. **137**, S. 1.
1866. I. Hiortdahl, C. r. **61**, p. 175; L. A. 1866, **137**, S. 34.
1866. II. — C. r. **61**, p. 213; L. A. 1866, **137**, S. 237.
1869. Sorby, Ber. 1869, **2**, S. 337.
1869. H. Zschiesche, J. pr. 1869, **107**, S. 66—67.
1870. Benno Franz, Ber. **3**, S. 60; J. 1870, S. 329.
1870. Mellis, Bull. chim. (2) **14**, p. 204; J. 1870, S. 328; Wagners Jahresbericht 1870, S. 296.
1875. H. Bührig, J. pr. (2) **12**, S. 216.
1876. Rich. Hornberger, L. A. **181**, S. 232.
1877. Nils Engström, Undersökning af nogra mineral, som minehalla sallsynta jordarter. Inaug.-Dis., Upsala 1877; Z. f. K. 1879, **3**, S. 191—193.

1878. F. Frerichs und F. Smith, L. A. **191**, S. 337.
1880. L. F. Nilson, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1880, Nr. 6; Ber. **13**, 2, S. 1431; C. r. **91**, p. 56—59; C. C. 1880, **11**, S. 563—564.
1882. — Ber. **15**, 2, S. 2519.
1882. H. E. Roscoe, Ber. **15**, 1, p. 1275.
1883. A. Arche, Mhft. Ch. **4**, S. 921—922.
1883. Brush und Penfield, Am. J. Sc. (3) **25**, 459.
1883. H. Debray, C. r. **96**, p. 828; Ber. **16**, 1, S. 1096.
1883. L. Smith, Ch. N. **48**, p. 13—15; das. 29—31; Ber. 1883, **16**, S. 1886—1887.
1884. Auer v. Welsbach, Mhft. Ch. **5**, S. 512—513, Engl. Pat. 1886, 29. Juli, Nr. 9806; Amerik. Pat. 1888, 7. Febr., Nr. 377,701.
1885. H. Gorceix, C. r. 1885, (1) **100**, p. 357.
1885. Ed. Linnemann, Mhft. Ch. **6**, S. 335; Ber. 1885, **18**, Ref. S. 459.
1886. G. H. Bailey, L. A. **232**, S. 353—354.
1886. W. Crookes, Ch. N. **54**, p. 41—42.
1886. A. E. Nordenskiöld, C. r. **103**, p. 796.
1887. C. W. Blomstrand, Geol. Fören Förhandl. 1887, **9**, p. 160; Z. K. 1889, **15**, S. 99—102.
1887. G. Krüss und L. F. Nilson, Ber. **20**, 1, S. 1666 und 1676.
1888. P. Kiesewetter und G. Krüss, Ch. N. **57**, p. 91—92; C. C. 1888, S. 1327; Ber. **21**, 2, S. 2310.
1889. G. H. Bailey, Ch. N. **60**, p. 6—7; C. C. 1889, **2**, S. 311—312; Z. alyt. 1890, **29**, S. 743.
1889. K. Rördam, Medd. Gron. 7; Chem. Ztg. **13**, S. 73; C. C. 1889, **1**, S. 533.
1891. G. Krüss, L. A. **265**, S. 1—24.
1891. L. Ouvrard, C. r. **112**, p. 1444—1446; C. C. 1891, **2**, S. 248.
1892. F. P. Venable, Am. Chem. J. **5**, p. 551; Chem. Ztg. **15**, Rep. S. 328; C. C. 1892, **4**, 1 (4), S. 149.
1893. Jannasch, Locke und Lesinsky, Z. an. **5**, S. 283; C. C. 1894, **1**, S. 13.
1893. L. Troost, C. r. **116**, p. 1428—1429; C. C. 1893, **5**, 2 (4), S. 356.
1893. O. Pettersson, Z. an. **4**, S. 1—9.
1894. L. M. Dennis und F. L. Kortright, Z. an. **6**, S. 35.
1894. L. M. Dennis und W. H. Magee, Z. an. **7**, S. 250.
1895. P. Schützenberger, C. r. **120**, p. 664 und 963; C. C. 1895, **1**, S. 871; Z. alyt. 1896, **35**, S. 644.
1895. H. L. Wells und H. W. Foote, Z. an. **10**, S. 434—437.
1896. G. P. Drossbach, Ber. **29**, 3, S. 2452; J. Soc. ind. **15**, p. 889; J. 1897, **1**, S. 1025—1028.
1896. Moissan und Lengfeld, C. r. **122**, p. 651; C. C. 1896, **1**, S. 887.
1896. P. Schützenberger und O. Boudouard, C. r. **122**, p. 697—699; C. C. 1896, **1**, S. 1141.
1896. F. P. Venable und Thomas Clarke, J. Am. Ch. Soc. **18**, p. 434 bis 444; C. C. 1896, **2**, S. 11—12.
1897. M. Delafontaine, Ch. N. **75**, p. 229—230; C. C. 1897, **2**, S. 98.
1897. L. M. Dennis und E. M. Chamot, J. Am. Ch. Soc. **19**, S. 799—809; C. C. 1897, **2**, S. 1133.

1897. Buddäus, Preussner, Itzig und Oppenheimer, Deutsch. Patentsch. Nr. 95061; Patentbl. **19**, S. 2; C. C. 1897, **1**, S. 486.
1897. Frontstein und Mai, Deutsche Patentsch. Nr. 93940; C. C. 1897, **2**, S. 1087.
1897. G. Glaser, Z. alyt. **36**, S. 217; C. C. 1897, **1**, S. 851.
1897. E. Hintz und H. Weber, Z. alyt. **36**, S. 27; C. C. 1897, 1, S. 7306.
1897. G. v. Knorre, Z. agw. S. 722.
1897. P. Nikolajew, Russ. mineral. Ges. (2) **35**, Protokolle 11—13, 1897; Z. K. **31**, S. 505; C. C. 1899, **2**, S. 785.
1897. P. Schützenberger und O. Boudouard, C. r. **124**, p. 481—482.
1897. O. N. Witt, Fünfte gutachtliche Äußerung, als Manuskript gedruckt.
1898. O. Boudouard, Bull. chim. (3) **19**, p. 10; C. C. 1898, **1**, S. 435.
1898. J. Lesinsky, Dis., Bern, S. 5—9.
1898. W. Muthmann und H. Roelig, Z. an. **16**, S. 451; Roelig, Dis., Universität München 1898, S. 11.
1898. C. v. Scheele, Z. an. **17**, S. 315.
1899. L. Stützel, Dis., Universität München, S. 31.
1900. G. Urbain, An. Chim. (7) **19**, S. 184.
1900. Otto N. Witt und Walter Theel, Ber. **33**, 1, S. 1315.
1901. H. Behrens, Arch. Neer. (2) **6**, p. 70; C. C. 1902, **1**, S. 296.
1901. G. und E. Urbain, C. r. 132, p. 136—138; C. C. 1901, **1**, S. 437—438.
1902. E. Benz, Z. agw. **15**, Heft 13, S. 308—309.
1902. W. Muthmann, H. Hofer und L. Weiss, L. A. **320**, S. 261—262; Dis., Polytechnikum München 1902, S. 39—40.
1902. K. Postius, Dis., Polytechnikum München 1902, S. 9.

Die bisherigen Trennungsverfahren gestatten nicht, größere Quantitäten der Erden ohne viele Operationen und ohne Verlust an Material zu verarbeiten. Man muß daher beim Abschätzen der Ausgangsmaterialmengen gerade den letzten Umstand berücksichtigen und das Mineralquantum eher etwas höher bemessen.

Handelt es sich aber um die Verarbeitung mehrerer Kilogramm Mineralien, so ist bei solchen Mengen ein einziger Aufschluß, darauffolgendes Fällen und Verglühen der Oxalate in unseren für solche Verarbeitungen meist nicht eingerichteten, wissenschaftlichen Laboratorien eine viel Zeit in Anspruch nehmende Arbeit.

Zuvor soll an dieser Stelle das Aufschließen der wichtigsten, für die Verarbeitung auf seltene Erden in Betracht kommenden Mineralien besprochen werden. Hierbei hat man einen Unterschied zwischen solchen Steinarten zu machen, die sich durch Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure aufschließen lassen, und solchen, welche diesen Säuren widerstehen und nur der Einwirkung von Kaliumbisulfat bezw. Flußsäure unterliegen. In die letzte Gruppe gehören alle Metallsäuren enthaltenden Mineralien, wie z. B. Samarskit, Fergusonit, Euxenit, Äschynit usw.

1. Cerit.

Der Cerit, bekanntlich in der reichlich vorkommenden derben Art ein Aggregat vieler Körper, die in ihrem zufälligen Zusammentreffen kein chemisches Interesse in Anspruch nehmen können, enthält unter diesen, und das ist wichtig, mindestens zwei[1] seltene Erden enthaltende Mineralien (Auer 1884).

Cerit.

Spez. Gew.	Vorkommen	Cerit-erden %	Literatur
4,53	Schweden	67,0	Vauquelin, J. pr. 1843, **30**, S. 194.
4,66	„	54,5	Klaproth, Beitr. 1807, **4**, S. 140.
	„	68,6	Hisinger K. W. 1816, **1** Supplbel.
	„	71,83	Rammelsberg, Pg. A. 1859, **107**, S. 631.
	„	68,4	Hermann, J. pr. 1861, **82**, S. 406.
	„	59,43	Nordström, K. Vet. Ak. Hdl. 1873, **30**, p. 16.
	„	66,1	Muthmann und Stützel, Ber. 1899, **3**, S. 2667; Stützel, Dis., Universität, München, 1899.

Das eine, den überwiegenden Hauptbestandteil des Cerits ausmachend, ist in Salzsäure leicht aufschließbar und mag ungefähr das enthalten, was den reinen, kristallisierten Cerit, welcher nur von Nordström zur Analyse verwendet wurde und der Formel $[SiO_3]_3Ce_2[OH]_3[CeO](CaFe)$[2] entspricht, charakterisiert. Das andere ist mit Salzsäure nicht aufschließbar und kann auf diese Weise von dem ersten geschieden werden. Von Schwefelsäure wird es aufgeschlossen.

[1] Nach Cossa (Accad. Lincei Ser 3ª, Transunti Vol. 11, p. 191, Roma 1877–78; Z. K. 1879, 3, S. 325) enthält der Cerit neben dem Cer-, Lanthan- und Didym-Silikat noch ein anderes Cermineral, welches fast vollkommen didymfrei ist und schon durch Behandlung mit Wasser zersetzt wird.

[2] Für die Herleitung der Formel dieses Minerals kann nur die Analyse Nordströms verwendet werden, da es die einzige ist, zu welcher Kristalle benutzt wurden; diese führt aber ganz genau zu dem obigen Ausdruck, in welchem unter Ce die Summe der Ceritelemente zu verstehen ist. Die früheren, mit derbem Cerit ausgeführten Analysen gaben sämtlich einen größeren Gehalt an Wasser und einen geringeren an Monoxyden, das Material derselben war somit unzweifelhaft ein verändertes. Außerdem enthält der derbe Cerit auch nach H. Fischer verschiedene Beimengungen (P. Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien, 1898, S. 121). Der Gehalt an Ceriterden wechselt zwischen 55 und 70%. Die meisten guten Cerite besitzen 60 und mehr % Ceriterden.

Da der Cerit in seiner gewöhnlichen derben Form nur durch Schwefelsäure vollständig aufzuschließen ist, bedienten sich auch die meisten Chemiker dieses Aufschlußmittels.

Nachdem von der in Arbeit zu nehmenden Quantität ein Teil im freien Feuer geglüht und rasch gelöscht worden ist, zerstößt man das Mineral soweit, daß die größten Körner etwa die Größe eines Hanfkornes haben. Also nicht fein gepulvert oder gar geschlämmt, was die Arbeit enorm erschweren würde (Auer 1884).

In dieser Form behandelt man das sog. Ceritklein mit den entsprechenden Säuren.

A. Salzsäure.

Wird das Ceritklein mit roher Salzsäure in einer Porzellanschale übergossen und der Wärme eines Wasserbades ausgesetzt, so beginnt bei der Einwirkung der Säure zugleich mit dem Aufschließen eine schwache Chlorentwicklung, von dem vierwertigen Cer des geglühten Cerits herrührend.

Man dampft bis fast zur Trockne ein, zieht dann mit angesäuertem heißem Wasser die gebildeten Chloride aus und behandelt die feuchte Masse noch einige Male in gleicher Weise mit Salzsäure.

Schließlich bleibt die Kieselsäure in Gestalt der ursprünglichen Körner zurück.

Falls dem Cerit nichts von dem erwähnten zweiten Minerale beigemengt war — was selten vorkommen, bei größeren Stücken nie zu finden sein dürfte —, so ist die Kieselsäure weiß; andernfalls erkennt man nun deutlich das Gemenge. Das unaufgeschlossene Mineral[1] durchzieht die Kieselsäurekörner in feinen Schichten oder derberen Formen.

Die gewonnene Mutterlauge läßt man von der fein aufgeschlämmten Kieselsäure — aus dem nicht zu vermeidenden feingepulverten Cerit stammend — klären und filtriert später den Rest. Man engt sie ein, filtriert event. abermals und fällt dann die Erden aus der sauren Lösung mit Oxalsäure aus, wie dies

[1] Beim Aufschließen mit Salzsäure oder Koenigswasser erhielt Kjerulf (1858) immer 32 % SiO_2, die dem äußeren Anschein nach fast rein war, bei der Behandlung mit Flußsäure aber noch fast die Hälfte Ceriterden enthielt. Durch Aufschließen mit Na_2CO_3, dem eine Spur Salpeter zugesetzt war, will Kjerulf die Kieselsäure vollkommen rein abgeschieden haben (s. Schluß dieses Abschnittes S. 77).

auf S. 49 genau beschrieben ist (Klaproth 1804 und 1821; Hermann 1843; Kjerulf 1853; Auer v. Welsbach 1884; Muthmann und Roelig 1898; Stützel 1899 und Böhm).

Mit Salpetersäure schlossen den Cerit auf: Laugier (1821), Hisinger und Berzelius (1804), sowie mit einem Gemisch von Salz- und Salpetersäure (Königswasser) Hisinger und Berzelius (1804 und 1821), Klaproth (1804), Persoz (1835), Beringer (1842) und Kjerulf (1853). Der Aufschluß mit Königswasser hat jedoch gegenüber der Salzsäure keine Vorteile, denn er ist hierbei ebenso unvollständig (Kjerulf). Der Cerit muß nach Beringer (1842) sehr fein gepulvert sein, wenn der Aufschluß mit Königswasser gelingen soll, daher zog dieser Chemiker wie viele andere es vor, den Cerit mittels Schwefelsäure aufzuschließen.

B. Schwefelsäure.

Das feingepulverte Mineral wird in einer Porzellanschale mit Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührt.[1] Nach einigem Stehen tritt eine heftige Reaktion unter bedeutender Volumvermehrung und teilweisem Verdampfen der angewandten Säure ein, wobei sich die vorher braune Masse in ein weißes lockeres Pulver verwandelt (Mosander 1843, Holzmann 1858, Rammelsberg 1859, Zschiesche 1869, Bührig 1875, Muthmann und Roelig 1898). Debray (1883) rührt 500 g des Ceritpulvers mit 500 g Wasser zusammen (Urbain [1900] feuchtet nur den Cerit mit H_2O an), setzt unter starkem Umrühren 375 g konzentrierte Schwefelsäure hinzu und dampft die heiß gewordene Masse bis zur Entwicklung von SO_3 ab, indem durch ununterbrochenes Rühren ein Anbacken am Boden der Porzellanschale verhindert wird.

Nach Arche (1883) rührt man 500 g des feinen, durch wiederholtes Stoßen und Schlämmen erhaltenen Pulvers nach dem Trocknen mit 200—220 g Schwefelsäure zu einem steifen Brei an und setzt bei fortwährendem Rühren mit einem Spatel noch 50 ccm H_2SO_4 hinzu.[2] Die Farbe dieses Breies ist dunkelbraun. Wenn Flüssigkeit und Mineral gut gemischt erscheinen, so rührt man gleichmäßig weiter, wobei man allmählich ein Fester- und Steiferwerden des Breies, ein Treiben und Aufblähen und schließ-

[1] Beringer (1842) setzt sogleich einen großen Überschuß von Säure hinzu, was jedoch den Angaben aller anderen Chemiker widerspricht.

[2] Auch Urbain (1900) empfiehlt ca. zwei Drittel des Ceritgewichtes — Schwefelsäure.

lich ein Steigen der Temperatur beobachtet. Der Brei wird immer fester, das Rühren geht nur mit großer Kraftanwendung vor sich, die Temperatur steigt immer mehr und unter Entweichen von großen Massen dicker weißer Dämpfe — von verdampfter überschüssiger Schwefelsäure herrührend — geht das Aufschließen vor sich. In diesem Moment unterbricht man das Rühren; die Masse, welche anfangs dunkelbraun gefärbt war, färbt sich licht und wird trocken, so daß sie bei weiterer Behandlung mit dem Spatel zu stauben beginnt. Das erkaltete Pulver, welches man ohne Mühe mit dem Spatel in derselben Schale erhält, trug Arche direkt in kleinen Portionen in 6—8 Liter Wasser von 0—2°, während die meisten Forscher dasselbe durch schwaches Glühen noch entwässerten. Das Erhitzen soll man nach Marignac (1849) bei einer Temperatur vornehmen, die noch unter Rotglut liegt aber hinreichend ist, um den größten Teil der überschüssigen Säure zu vertreiben. Bunsen, Vogler und Jegel (1858) glühten so lange, bis eine Probe sich beim Lösen eisenfrei erwies.[1] Hierauf läßt man erkalten und setzt das Pulver in kleinen Portionen[2] dem mit Eis gekühlten Quantum Wasser unter Umrühren zu, damit sich die Masse nicht erhitzt und das Pulver nicht zusammenbackt. Die schwefelsauren Salze lösen sich auf und hinterlassen einen Rückstand, der wesentlich aus Kieselsäure besteht, welche durch Eisenoxyd rot gefärbt ist.

Lange (1861) und Sonnenheim (1870) wollen beim Auf—

[1] Wenn es auf einen Verlust von Erden nicht ankommt, so kann man die Masse bis zur beginnenden Rotglut erhitzen und sie eine Viertelstunde auf dieser Temperatur halten, um den größten Teil des Eisens und Calciums zu entfernen. Ersteres bleibt bei dem Eintragen der erkalteten Masse in kaltes Wasser als Eisenoxyd und basisches Ferrisulfat, letzteres nach Behrens (1901) als Calcium-Cerosulfat zurück.

[2] Setzt man eine zu große Menge Salz auf einmal hinzu, so erstarrt dasselbe ganz wie Gips zu einer schwer löslichen Masse, weil hierbei viel Wärme frei wird, die wiederum die Bildung der entsprechenden Hydrate verursacht, welche bekanntlich in Wasser viel schwerer löslich sind als die wasserfreien Salze (vgl. hierüber die Sulfatmethode Bd. I, S. 317).

Wenn man mit einigermaßen beträchtlichen Quantitäten von Cerit arbeitet, so verlohnt es sich nicht der Mühe, den unangegriffenen Rückstand, oder die von dem durch Kochen ausgefällten Niederschlage abgegossene Mutterlauge weiter zu verarbeiten (Marignac 1849).

Ist der unlösliche Teil sehr groß, so extrahiert man ihn nochmals mit kaltem Wasser, bis sich nichts mehr löst, oder entwässert ihn von neuem und trägt das Pulver in kleinen Portionen in Wasser ein (Urbain 1900).

lösen der Aufschlußmassen eine ziemlich bedeutende Wasserstoffentwicklung beobachtet haben. Selbst nach $^3/_4$ jährigem Liegen des so ausgezogenen Cerits konnte bei der abermaligen Behandlung mit Schwefelsäure und nachheriger Extraktion mit Wasser diese Erscheinung beobachtet werden.

Rammelsberg (s. Sonnenheim 1870) nahm an, daß diese Gasentwicklung von Eisen herrührt, das beim Pulvern vom Mörser abgerieben wurde, machte außerdem geltend, daß man auch im Basalt Eisen ebenfalls gefunden hat, also im Cerit solches enthalten sein könnte. Sonnenheim neigt der Ansicht hin, daß in Kontakt mit starken Säuren die niedrigen Oxyde des Cerits teilweise sich auf Kosten des Wassers höher oxydieren.

Die Auflösung wird abfiltriert und darauf entweder bis zum Sieden erhitzt, wie es zuerst Marx (1828) und später z. B. Marignac (1849), Zschiesche (1869) und Schützenberger (1896) taten, wodurch der größte Teil der schwefelsauren Ceriterden fast gänzlich frei von den Schwermetallen ausgefällt wird, oder man fällt die Erden aus schwach saurer Lösung mit Oxalsäure, wie es z. B. Frerichs und Smith (1878), Arche (1883), Crookes (1886), Urbain (1900) u. a. m. taten.

C. Alkalien.

Kjerulf (1853) machte die Beobachtung, daß Cerit mittels Natriumcarbonat, dem kein Salpeter zugesetzt ist, aufgeschlossen, einen zu hohen Prozentsatz SiO_2 liefert. Selbst bei Anwendung von Natriumcarbonat war noch Kieselsäure in den Ceritoxyden hinterblieben (3,22 % mit Spuren Kalk), welche nur durch nochmalige Behandlung mit Schwefelsäure gewonnen werden konnten. Bereits Klaproth (1804) hatte auf die Unbrauchbarkeit des Kaliumcarbonats als Aufschlußmittel hingewiesen. Mit der doppelten Menge kohlensauren Kaliums geschmolzen zeigte die Mischung keinen Fluß, sondern die Masse war bröcklig.

2. Gadolinit.

Ebenso wie der Cerit ist der Gadolinit ein Silikat. Während der erstere hauptsächlich Ceriterden enthält und Yttererden nur in sehr geringen Mengen, finden wir diese Verhältnisse beim Gadolinit gerade umgekehrt; außerdem ist Beryll ein fast nie[1]

[1] Nach Scheerer (1840, S. 477—493) hat man beryllerdefreie und beryllerdehaltige Gadolinite zu unterscheiden. Zu den ersteren gehören: 1. der Gadolinit von Finbo, 2. der von Brodbo, 3. der von Ytterby; zur

fehlender Bestandteil dieses Minerals. G. und E. Urbai
isolierten aus dem Gadolinit $4^0/_{0000}$ Thorerde, fanden
100 kg = 4 g ThO_2.) Seine Formel ist nach Groth [SiO_4Be(
worin Y die ganze Gruppe der Yttererden vorstellt.

Ein guter Gadolinit enthält 45° bis 55° Erden,
wechselt das Verhältnis von Cerit- und Yttererden je na
Fundort, was aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist.

Spez. Gew.	Vorkommen	Cerit-erden %	Ytterit-erden %	Literatur
4,35	Hitteröe	6,56	45,67	Scheerer, 1840, Pg. A. **51**,
3,96 bis 4,18	Schreiberhau (Schlesien)	5,0	43,0	Websky, 1865, Zschr. d. geol S. 566.
	Ytterby	13,45	37,57	Bahr und Bunsen, 1866, L. S. 33; J. pr. **99**, S. 279.
4,083	Finbo	8,65	42,75	Pisani, 1874, Des Cloizeaux Min **2**, 13.
4,56	Devils, Head, Mountain, Douglas Co., Colorado	32,33	22,24 ThO_2 0,89	Eakins, 1886, Ch. N. **53**, p. 2 1887, **12**, S. 493.
4,59	"	25,97	27,71 ThO_2 0,81	Eakins, 1886, Ch. N. **53**, p. 2 1887, **12**, S. 493.
4,33	Hitteröe	6,67	45,62 ThO_2 0,35	Blomstrand, 1887, G. F. F. Lunds Univ. Arskrift 188 Z. K. 1892, **20**, S. 366.
	Batum	14,77	39,39	Tschernick, 1900, Jour. r chem. Ges. **32**, p. 252—26

Die Erscheinung mancher Verbindungen, bis zu einem gewis
erhitzt, ein eigentümliches Erglühen oder Verglimmen zu zeigen
Aufmerksamkeit der Chemiker um so mehr erregt, als mit diesem
men gewöhnlich eine Veränderung des chemischen Verhaltens ei
verlieren z. B. die Oxyde von Chrom, Tantal, Rhodium und Z
Fähigkeit, sich in Säuren zu lösen. Diese Beobachtung hatte B
zuerst an den drei Metallen Chrom, Tantal und Rhodium gemach

zweiten Klasse dagegen die Gadolinite: 1. von Kårarfvet, 2. v
3. von Hitteröe und 4. ein von Thomson und Steele analysierter
von unbekanntem Fundort.

[1] Berzelius, Gilb. An. 1815, **20**, S. 398.

war es Wollaston[1], der die gleiche Beobachtung am Gadolinit machte. Die Feuererscheinung, welche dieses Mineral zeigt, ist sehr lebhaft. Der im Bruche glasige Gadolinit bringt sie sicherer hervor als der splitterige. Man erhitzt ihn in der Flamme vor dem Lötrohr, so daß das ganze Stück gleich auf allen Punkten erwärmt wird. In der Glühhitze fängt er dann Feuer, die Farbe ist hierauf grünlichgrau und die Auflöslichkeit in Säuren verloren. Während nicht verglimmtes Mineral sich in Königswasser in einigen Stunden auflöst, wird das verglimmte selbst in einigen Monaten nicht besonders angegriffen. Kobell[2], Scheerer[3], Rose[4] und in neuester Zeit K. A. Hofmann und E. Zerban[5] haben dieselbe Erscheinung am Gadolinit (er glimmte bei ca. 430° C.) beobachtet; sie ist besonders von Kobell, Scheerer und Rose näher studiert worden.

Davy[6] bemerkte beim Erhitzen des Zirkonerdehydrats und Henneberg[7] bei derjenigen des Zirkonminerals die gleiche Glimmerscheinung (s. auch Rose a. a. O.).

Bei einer Temperatur, welche ein dünnes Platinschälchen noch nicht zum Dunkelrotglühen bringt, zeigen die darin erhitzten Zirkonkristalle ein Phosphoreszieren, das sich rasch von dem am stärksten erhitzten Teile nach allen Seiten hin fortpflanzt und bald aufhört. Hat man die Kristalle in kleine Stücke zerschlagen, so ist das Leuchten bei hellem Tageslicht deutlich wahrnehmbar. Unter einer Masse von Zirkonen zeichnen sich jedoch immer einige durch besonders auffallende Lichtentwicklung aus und diese sind dann vollkommen farblos und durchsichtig geworden; andere erglimmen weniger stark und haben ihre Färbung beibehalten, die ihnen aber durch die Hitze der Lötrohrflamme ebenso genommen wird. Das Mineral, welches einmal diese Glüherscheinung gezeigt hat, leuchtet bei späterem Erwärmen nicht wieder.

Chandler[8] konnte trotz sorgfältiger Erhitzung in einem dunklen Raume und bei öfterem Wiederholen der Versuche, an Zirkonen aus Buncombe County — North Carolina — diese Phosphoreszenz nicht beobachten, jedoch beim Erhitzen von Zirkonen von Norwegen und Expailly. Die Erscheinung war aber nicht schnell vorübergehend, denn einige Kristalle leuchteten bei vorsichtiger Erhitzung länger als eine Minute. Auch verlief dieselbe bei einer Temperatur, bei welcher die Farbe des Minerals durchaus nicht affiziert wurde; erst nach dem Verschwinden der Phosphoreszenz, wenn man die Hitze bedeutend erhöhte, wurden die Kristalle glühend und verloren ihre Farbe. Durch vorsichtiges Erhitzen in einer Glasröhre und rasches Fortnehmen aus der Flamme, sowie die Phosphoreszenz erscheint, welche dann einige Sekunden fortdauert, läßt sich dieser Versuch drei- oder viermal wiederholen. Da also bei dieser

[1] Wollaston, Gilb. An. 1815, **20**, S. 398.
[2] Kobell, J. pr. 1834, **1**, S. 91—92.
[3] Scheerer, Pg. A. 1840, (3) **56**, S. 493—500.
[4] Rose, J. pr. 1858, **73**, S. 390—395 — aus Sb. B.; B, J. 1843, S. 30; a. 1845, S. 39—40; Pg. A. **59**, S. 476.
[5] K. A. Hofmann und F. Zerban Ber. 1903, **36**, S. 3093; Chem. Ztg. 1903, **93**, Repert. S. 295; C. C. 1903, **2**, S. 983.
[6] Davy, Gilb. An. 1815, **20**, S. 398.
[7] Henneberg, J. pr. 1846, **38**, S. 509.
[8] Chandler, Pg. A. 1857, **102** [3], S. 445.

Phosphoreszenz weder ein Verlust der Farbe noch ein Verschwinden der Eigenschaft zu phosphoreszieren vorhanden ist, so kann dieselbe wohl nicht als eine mit der Feuerscheinung des Zirkonerdehydrats zusammenhängende angesehen werden, sondern sie ist ähnlich der Fluoreszenz des Flußspats. Die Feuerscheinung des Zirkonerdehydrats entsteht durch einen Übergang in einen anderen Zustand, indem dabei latente Wärme frei wird (Chandler a. a. O.).

Samarskit zeigt eine schwächere Lichterscheinung als der Gadolinit, bei manchen Stücken war überhaupt keine wahrzunehmen, außerdem tritt hierbei keine Volumverminderung, sondern Vergrößerung ein.[1]

Man hat vermutet[2], daß dieses von einer veränderten Anordnung der Atome herrühre, ohne jedoch näher auf den eigentlichen Hergang hierbei einzugehen. Nach Scheerer (a. a. O.) ist eine solche Atomversetzung sehr wahrscheinlich, und zwar keine bloße Änderung der relativen Lage derselben, sondern eine wirkliche Näherung. Während der Gadolinit von Hitteröe nach jedem Erglühen sein spez. Gewicht ziemlich bedeutend ändert, tut dieses der Orthit (Allanit und Cerin, von welchen wir heute wissen, daß sie Orthit sind) nicht. Z. B. erhöhte sich das spez. Gewicht des Gadolinits nach der Feuerscheinung von 4,35 auf 4,63.

Zur Vervollständigung vergleiche man: Regnault, An. Chim. (3.) **1**, p. 188; Pg. A. **53**, S. 248; Krüger, Pg. A. **61**, S. 219 u. 406.

Diese Thermolumineszenz ist eine sehr allgemeine Erscheinung und kann z. B. bei CaF_2 durch Bestrahlung mit Sonnenlicht, bei CaF_2 und $CaCo_3$ durch Bestrahlung mit Radiumstrahlen leicht hervorgerufen werden, ihr Wesen ist aber noch völlig dunkel. (Hauser, priv. Mitt.)

Ungeglühter Gadolinit wird von den starken Mineralsäuren zersetzt, und wenn man ihre Einwirkung durch etwas Erwärmen unterstützt, so ist der Aufschluß vollständig — die Kieselsäure hinterbleibt als weißer feiner Sand, wenn man die Gallerte bis zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Wasser aufnimmt. Hat man Salpetersäure verwendet, so hinterbleibt gleichzeitig der größte Teil Eisen, da salpetersaures Eisen leicht durch Hitze zersetzt wird. Aus diesem Grunde empfahl Vauquelin (1801), zu einer Zeit, als man keine besseren Methoden für die eisenfreie Abscheidung der alten Yttria kannte, den Gadolinit mit Salpetersäure aufzuschließen. Gadolin (1796), der Entdecker dieser Erde, hatte bereits Aufschlußversuche mit Salpetersäure (1 Teil Säure vom spez. Gewicht 1,25 und 16 Teilen H_2O) und Koenigswasser gemacht, gab jedoch der Salzsäure den Vorzug, da hierbei größere Mineralstücke verwendet werden können und auch die Einwirkung eine schnellere ist.

Klaproth (1802, 1807 und 1810) glühte zuvor das Mineral, wodurch dasselbe schiefrig zerklüftete und aufgelockert wurde, die schwarze Farbe verlor sich, wurde schmutzig gelb und

[1] H. Rose, Pg. A. 1859, **103**, S. 311—330.
[2] Fuchs, N. Jahresber. 7, p. 418—434; auch J. pr. 1834, **1**, S. 91.

ging ins Hellbraune über. Das gepulverte Mineral schloß Klaproth sowohl mit Salzsäure als auch mit einer Mischung dieser Säure und Salpetersäure auf[1] (s. auch Berzelius 1818 und Scheerer 1842, Fußnote, wonach ein Glühen die Löslichkeit, bezw. das Aufschließen ganz wesentlich verzögert und unbedingt zu unterlassen ist).

Die meisten Forscher folgten dem Vorschlag Gadolins und schlossen den ungeglühten Gadolinit mit Salzsäure auf, so z. B. Ekeberg 1797, Rose 1843, Bahr, Bunsen und König 1866, Nordenskiöld 1868, Kiesewetter 1888, Krüss 1891, Urbain 1900, 1901 und Böhm.

Am bequemsten verwendet man hierzu entsprechend große Porzellanschalen, übergießt das Gadolinitpulver mit einem großen Überschuß roher Salzsäure und erwärmt auf dem Wasser- oder Sandbade. Der größte Teil der vorhandenen Erden geht schon bei der ersten Behandlung mit Säure in Lösung, während ein geringerer Anteil erst nach einer abermaligen Einwirkung der Salzsäure gelöst wird. Die zurückbleibende Kieselsäure sieht weiß aus, wenn das Mineralpulver nicht zu grob war, im anderen Falle finden sich diese unaufgeschlossen gebliebenen Anteile als schwarze Stückchen der sandartigen Kieselsäure untermischt. Empfehlenswert ist es, die überschüssige Säure zuvor abzudampfen und hierauf den Rückstand mit Wasser aufzunehmen.[2] Nachdem man die Erdlösung nochmals aufgekocht hat, um etwa in Lösung gegangene Kieselsäure abzuscheiden, fällt man aus schwach saurer Lösung die Erde mittels Oxalsäure.

Wie bereits oben erwähnt, kann man den Gadolinit mit allen Mineralsäuren aufschließen. Zur Bestimmung des Eisens im Gadolinit schloß König[3] 0,3812 g in einer geschmolzenen Glasröhre mit verdünnter Schwefelsäure auf. Mit Kaliumpermanganat hierauf titriert fand er 9,76 $^0/_0$ Eisen. Nordenskiöld (1886) bediente sich daher auch der Schwefelsäure zum Aufschließen des Gadolinits.

Für analytische Zwecke empfahl Vauquelin (1801), das Mineral mit 2 Teilen Ätzkali zu schmelzen.

[1] Klaproth, Beitr. 1810, 5, S. 174.

[2] Nach Urbain (1900) soll man die Lösung zur Trockne eindampfen und den Rückstand mehrere Stunden bei 110° trocknen, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, hierauf mit Wasser aufnehmen und filtrieren.

[3] s. Bahr und Bunsen 1866, S. 27.

3. Monazit. Monazitsand.[1]

Seit 1895 hat sich ein neuer Zweig der chemischen Industrie entwickelt, welcher sich mit der Herstellung der für die Gasglühlichtbeleuchtung erforderlichen Thorium- und Cersalze beschäftigt. Die Gasglühkörper enthalten durchschnittlich 99% Thoroxyd und 1% Ceroxyd, und etwa in gleichem Verhältnis steht der Verbrauch an Nitraten der beiden Metalle, welche zur Imprägnierung der Glühstrümpfe benutzt werden.

Der nächstliegende Weg zur Gewinnung dieser Salze wäre der, die Thorverbindungen aus Thorit, welcher etwa 50% Thorerde[2] enthält, herzustellen, das erforderliche Cer aber aus Cerit zu gewinnen, welcher mindestens 50% Ceroxyd zu liefern vermag und dessen bekanntes Vorkommen in Schweden reichlich genug zu sein scheint, um auf lange Zeit hinaus dem Bedarf zu genügen. Beide Mineralien sind Silikate und durch Säuren leicht aufschließbar. In der Tat hat man im Anfange auf diese Weise gearbeitet und es herrschte zu jener Zeit ein wahres Thoritfieber im Aufsuchen neuer Lagerstätten. Hochprozentige Erze waren sehr selten; ein nicht geringer Teil der von Norwegen aus angebotenen Mineralien erwies sich als thoriumfrei, oder doch so geringhaltig, daß eine Verarbeitung nicht geeignet erschien. Der Mangel an der nötigen Vorsicht und Fachkenntnis (s. S. 164) beim Einkauf dieser Mineralien hatte oft große Verluste zur Folge.[3] Man erkannte sehr bald, daß der Thorit in Norwegen nicht in annähernd denjenigen Mengen aufgefunden werden kann, welche erforderlich gewesen wären, um dem Bedarf der Gasglühlichtindustrie zu genügen. Es wurde notwendig, andere Quellen für Thorerde zu suchen. Von den sehr wenigen Mineralien, welche einen Gehalt

---

[1] Bei der großen technischen Bedeutung dieses Minerals war es erwünscht, an dieser Stelle dessen Vorkommen und Gewinnung usw. genau zu beschreiben.

[2] Nach Drossbach (J. G. W. 1895, 38, S. 481) schwankte der Gehalt des 1895 im Handel vorkommenden Thorits zwischen 20 und 40% ThO_2; nach Ling (das. 38, S. 635; Chem. Ztg. 1895, S. 1468—1469) enthielten ausgesuchte Stücke 50%, während Witt und Theel (Ber. 33, S. 1315) 60—70% ThO_2 angeben.

[3] Chem. Ztg. 1895, 1, S. 682.

an diesem seltenen Oxyd aufweisen, erwies sich der Monazit als das zugänglichste.

Wie man früher den Monazit als eines der seltensten Mineralien der Erdrinde betrachtete, wie auch die griechische Ableitung seines Namens „einsam vorkommend" besagt, fand man seit 1888 ihn als akzessorischen Bestandteil eruptiver Granite, Diorite und in Gneisen in weit voneinander getrennten Plätzen der Erdoberfläche, in den Vereinigten Staaten, Canada, Süd-Amerika, England, Schweden, Norwegen, Finnland, Rußland, Belgien, Frankreich, Schweiz, Deutschland, Österreich und Australien, und weitere Nachforschungen werden wohl seine noch größere Verbreitung in ähnlichen Gesteinen anderer Länder konstatieren.

Doch bildet er meistens nur einen geringen Teil des Gesteins und ist in vielen Fällen nur durch das Mikroskop auffindbar.

Die Anregung, welche die Auersche Erfindung zum Suchen nach thorhaltigen Mineralien gegeben hatte, zeigte bald, daß das Genie im Bunde mit zäher Beharrlichkeit selbst anscheinend unübersteigliche Schwierigkeiten überwindet und mit dem Rüstzeug wissenschaftlicher Forschung, wie mit einer Wünschelrute, der Erde ihre verborgensten Schätze zu entlocken vermag.

Orville A. Derby, der Direktor des National-Museums in Rio de Janeiro, hatte durch Schlämmung von Schutt, den Gneis und Granitgesteine lieferten, auf weiten Strecken an der Küste Brasiliens Monazit nachgewiesen, und bald darauf fand man denselben in den Sanden der Flüsse von Nord- und Süd-Carolina sowie Canada.[1]

Es ist merkwürdig, daß die seltenen Erden, besonders die Monaziterden, mit Vorliebe in Gesellschaft mit Edelmetallen, namentlich Gold sich finden. Die amerikanische Zeitschrift „Engineering and Mining Journal" vom 10. November 1894 berichtet p. 452, daß in den Golddistrikten des westlichen Teiles von Nord- und Süd-Carolina in den Geschieben der Bergflüsse ein Sand, bestehend in der Hauptsache aus braunen oder gelbbraunen Kristallen, gefunden werde. Dieser Monazitsand wurde wegen seiner Schwere beim Goldwaschen schon lange bemerkt, aber als wertlos beiseite geworfen, bis man den Wert desselben durch Derbys Anregung erkannte. Es wurde nun der Ge-

[1] O. A. Derby, Vorkommen von Monazit als akzessorischen Bestandteil von Gesteinen; Am. J. Sc. 1889, [37] **3**, p. 109; s. auch H. Bunte, J. G. W. 1895, **38**, S. 547; das. 1896, **39**, S. 561.

winnung des Monazitsandes eine größere Aufmerksamkeit zugewendet, und man sammelte nach den amerikanischen Berichten im Monat August 1895 65 t und mindestens ebensoviel in den darauffolgenden Monaten September, Oktober. Die in der amerikanischen Gasfachzeitschrift „Progressive Age“ vom 1. Oktober 1895 erfolgte Veröffentlichung, daß die Minen von Nord- und Süd-Carolina jährlich 20000 t Carolina-Monazitsand liefern könnten, entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen. Nach Erfahrung des bekannten und mit dortigen Verhältnissen vertrauten Landesgeologen Nitze war für damalige Zeit der zwanzigste Teil, also 1000 t, noch zu hoch gegriffen.[1]

Demselben Forscher verdanken wir eine genaue Beschreibung der amerikanischen Monazitsandlager,[2] der wir das Folgende entnehmen:

„Die für den Handel in Betracht kommenden Monazitablagerungen sind diejenigen, welche sich im Schwemmland der Flüsse und deren Untergründen und in Sandablagerungen längs der Seeküste finden. Solche Lagerstätten konnten sich nur in Ländern bilden, welche von der erodierenden Tätigkeit der prähistorischen Gletscher verschont blieben, welche einst einen großen Teil der Erde, besonders in der nördlichen Hemisphäre bedeckten. In den Ländern, welche jenseits der Grenzen der früheren Eisberge liegen, ist die weiche, obere Schicht von zerfallenen Felsen an ihrer Stelle verblieben, abgesehen von Veränderungen, welche durch die Wirkung des fließenden Wassers verursacht wurden. Solch oberflächlicher Detritus kann eine Mächtigkeit von 50 bis 200 Fuß besitzen, je nach den lokalen Bedingungen und der bezeichnende Name Saprolith „verfaulter Stein“ ist von F. Becker für solche Massen von zu Erde zerfallenen, aber nicht fortgeschwemmten Gesteinen angewendet worden.

Durch Wassererosion und säkulare Bewegungen sind diese Saprolithe weiter zerkleinert worden und in die Strombetten und deren Untergrund gelangt. Hier wird das Material durch das fließende Wasser einem natürlichen Sortierungs- und Konzentrationsprozeß unterworfen, indem die schweren Mineralien zuerst und bei einander abgelagert werden; dies nennt man eine „Placer-Ablagerung“, ein den Goldgräbern wohlbekannter Ausdruck. Wo

[1] J. G. W. 1895, 38, S. 763.

[2] J. G. W. 39, S. 88—89; Glasers An. f. Gewerbe- und Bauwesen 39, S. 127.

die Saprolithen ursprünglich Monazit führten, wurde dieses Mineral wegen seines hohen spez. Gewichtes (4,9—5,3) angehäuft mit Mineralien, wie Rutil, Brookit, Menaccanit ($FeTiO_3$), Magneteisenstein, Granat, Hornblende, Feldspat, Quarz usw. Die Ablagerungen der Seesandbänke erklären sich ähnlich. Hier löst die Brandung, wenn sie sich an Klippen von Monazit führenden kristallinen Gesteinen bricht, diese auf und wäscht die leichteren Erden und Mineralien weg, wobei sie natürlich konzentrierte Ablagerungen von Monazitsand, mit geringerer oder größerer Beimischung fremder Mineralien, längs der Küste zurückläßt.

Die geographischen Striche, an denen solche abbaufähige Monazitablagerungen gefunden werden, sind sehr beschränkt an Zahl und Ausdehnung und finden sich, soweit unsere Kenntnis bis jetzt reicht, nur in Nord- und Süd-Carolina in den Vereinigten Staaten, an der brasilianischen Küste, am Senarkafluß in Rußland und vereinzelt in Australien (Drossbach).

Von den brasilianischen Ablagerungen mag gesagt sein, daß sich die hauptsächlichsten in den Sandbänken an der Seeküste im äußersten südlichen Teil der Provinz Bahia finden. Sie sind hier fortwährend dem Wellenschlag und der Ebbe und Flut unterworfen, und während heute monazitreiche Flecken an gewissen Stellen gefunden werden, kann ihre Lage morgen gänzlich verschoben und sogar aus erreichbarer Entfernung gerückt sein, wodurch sich den Arbeiten für einen regelrechten lokalen Abbau bedeutende Schwierigkeiten entgegenstellen.

Über das russische und australische Vorkommen ist bis jetzt wenig bekannt.

In den Vereinigten Staaten stehen die Schwemmsandablagerungen von Nord- und Süd-Carolina allein. Diese Fläche beträgt 1600—2000 Quadratmeilen; sie liegt in den Kreisen Burke, Mc. Dowell, Rutherford, Cleveland und Polk Nord-Carolina und erstreckt sich bis zum Kreis Spartanburg und Greenville in Süd-Carolina. Damit soll nicht gesagt sein, daß diese ganze Fläche Monazit führt, sondern nur, daß innerhalb dieser Grenzen jene zerstreuten Ablagerungen liegen, welche sich als abbaufähig erwiesen haben.

Die hauptsächlichsten Ablagerungen findet man am Ufer des Silber-, Süd- und Nord-Muddy-Flusses, an der Henry- und Jacobs-Gabelung des Catawba-Flusses, am ersten und zweiten Broadriver. Diese Flüsse haben ihre Quellen in den Südbergen (Southmoun-

tains), einem östlichen Ausläufer des Blue Ridge. Das Gestein der Gegend ist Granit-Biotit-Gneis und Diorit-Hornblende-Gneis. Der Monazit kommt in den Kiesablagerungen der Flüsse und deren Untergründen vor. Die Dicke des Flußkieses beträgt 1 bis 2 Fuß und der stärkste der Bergseen, in welchem er vorkommt, übersteigt 12 Fuß, ist aber gewöhnlich weniger stark.

Der Prozentgehalt an Monazit in dem ursprünglichen Sand ist sehr wechselnd, zwischen Spuren und 1—2 %. 1896 waren jedoch diese oberen Ablagerungen erschöpft und der Monazit mußte aus dem tiefer liegenden Grundkies gefördert werden. Dieses wird in der Weise ausgeführt, daß Löcher von 1—2 m Tiefe gegraben werden, indem der obere wertlose Schutt entfernt, und der darunter liegende Monazit enthaltende Sand mit einer Schaufel zutage gefördert wird. Man gewinnt den Monazit, indem man den Sand und den Kies in Rinnen und Schleusen durch einen schwachen Strom fließenden Wassers wäscht, genau nach der Methode, wie das Placer Gold verarbeitet wird. Die Rinnen sind etwa 2,40 m lang, 50 cm breit und ebenso tief und sind mit einer sanften Neigung nach der Öffnung der Grube aufgestellt. Zwei Männer arbeiten an einer Rinne, der eine schaufelt den Sand auf ein am oberen Ende der Rinne angebrachtes Sieb und der andere arbeitet den Inhalt durcheinander mit einer großen Gabel oder einer durchlöcherten Schaufel, um den leichteren Sand abzuschlämmen. Die Rinnen werden jedesmal am Ende eines Arbeitstages geleert, der gewaschene und angereicherte Monazit gesammelt und getrocknet. Falls sich Magneteisenstein in demselben befindet, wird derselbe mittels eines Magneten entfernt. Viele der schweren Mineralien wie Zirkon, Rutil, Brookit, Menaccanit, Granat usw. können nicht völlig beseitigt werden, da ihr spez. Gewicht demjenigen des Monazits sehr nahe steht. Der für den Handel präparierte Sand ist deshalb nach dem Waschen durchgängig noch kein reiner Monazit. Ein gereinigter Sand mit 65—75 % Monazit wird für eine gute Qualität betrachtet. Zuweilen werden zwei Schleusenrinnen übereinander angewandt. Der Sand wird ohne Rücksicht auf Verlust in der ersten gewaschen, wobei ein kleiner Teil sehr reinen Produktes erhalten wird, welches vielleicht an 85 % Monazit herankommt. Das vom unteren Ende der ersten Rinne in das obere Ende der zweiten fließende Material enthält noch den größten Teil des Monazits. Es wird in dieser zweiten Rinne

einem ähnlichen Waschprozeß unterworfen, wobei eine zweite Sorte Sand gewonnen wird, welche, wie gesagt, 60—70 % Monazit enthält. Aus dieser Rinne findet immer ein unvermeidlicher Verlust von Monazit am Ende statt, der zuweilen beträchtlich ist. Häufig wird die zweite Sorte nach dem Trocknen weiter gereinigt, indem man sie in einem feinen Strahl aus einer engen Röhre ausfließen läßt, die etwa 1—1 $^{1}/_{2}$ m über einem ebenen Brett oder einem Tisch angebracht ist. Sowie es auf einen Haufen fällt, sammelt sich der leichtere Sand mit einigem feinkörnigen Monazit zusammen an der Peripherie des Haufens an und wird fortwährend mit einer gewöhnlichen Kleiderbürste fortgebürstet.

Ein anderes primitives Verfahren ist landläufig, wobei man diesen feinen Sandstrahl durch eine Kornschwinge fallen läßt, wie sie die Farmer verwenden, um die Spreu vom Weizen zu sondern, wobei die leichteren Sandkörner und der feine Monazit auf einen Haufen geschleudert werden, getrennt vom schweren Monazit und anderen Mineralkörnern (Rutil, Granat usw.). Dieses trockene Material wird dann wieder in den Schleusenrinnen gewaschen und so eine dritte Sorte von feinkörnigem Monazit erhalten."

Man sieht ein, daß es bei diesen Wasch- und Konzentrationsmethoden erstens unmöglich ist, ein vollkommen reines Monazitprodukt in einiger Menge zu gewinnen, da bei weitem der größte Teil nur 65—70 % enthält, dessen Rest 35—25 % hauptsächlich Rutil und Granat und einige andere schwere Mineralien sind; zweitens findet stets ein bedeutender Verlust von Monazit beim Schlämmen statt; und drittens ist es ein zeitraubender und langweiliger Prozeß.

Die Ausbeutung der brasilianischen Monazitsandlager hat bis heute hauptsächlich in der Hand des Amerikaners Gordon gelegen, der zuerst, da die Brasilianer den Sand als ziemlich wertlos ansahen, denselben gegen ganz geringe Vergütungen von vielleicht £ 2 bis £ 3 pro Tonne als Ballast nach Hamburg verschiffen ließ, um ihn dort in der Hauptsache an deutsche Fabrikanten von Thorium mit großem Nutzen zu verkaufen; der Hamburger Preis zur billigsten Zeit stellte sich doch immer auf Mk. 300 bis Mk. 400 pro Tonne. —

Auch die Thoriumfabrik der Auergesellschaften wurde durch Mr. Gordon mit Monazitsand versorgt und so ist es erklärlich, daß sich um ihn der Mythus eines Monopols für die Ausfuhr

dieses Artikels aus Brasilien bildete, und ebenso ist es erklärlich, daß die Wiener Thoriumfabrik, welche die wirklichen Verhältnisse genau kannte und derzeit einen verhältnismäßig großen Konsum hatte, vor mehreren Jahren auf die Idee kam, sich das Monazitsandmonopol wirklich zu verschaffen, da dasselbe der wirksamste Schutz gegen die immer mächtiger heranwachsende, speziell deutsche Konkurrenz in Glühkörpern gewesen wäre. Wegen der Unsicherheit der in Brasilien herrschenden politischen Verhältnisse, welche auch jetzt wieder ihren Einfluß auf die Monazitsandbeschaffung ausüben, blieben diese Pläne unausgeführt — ein Monopol in diesem Lande kann auch nie eine Sicherheit bieten.

Jedenfalls bildeten die größeren deutschen Thoriumfabrikanten, mit veranlaßt durch die Gefahr, welche für ihr Bestehen und gleichzeitig für das Bestehen der deutschen Glühkörperfabrikation in dem Wiener Plane bestanden hatte, einen Ring, um einerseits Preisschleudereien zu vermeiden, andererseits aber auch bei der Monazitsandbeschaffung einen größeren Einfluß auf Gordon ausüben zu können.

Neuerdings[1] haben die in Betracht kommenden brasilianischen Einzelstaaten, denen nach und nach der Wert des an ihren Küsten lagernden Sandes klar wurde und die nun in der Verpachtung der Ausfuhr und in ihrer Belegung mit Ausfuhrzoll beträchtliche Einnahmequellen erkannten, auch mit anderen Firmen betreffs Gewährung von Ausfuhrrechten verhandelt. Auf diese schönen Einnahmen wurde der Zentralstaat aufmerksam und nahm sein Küstenrecht in Anspruch. Es entspann sich ein Rechtsstreit, wodurch die Ausfuhr bis zur Entscheidung desselben inhibiert wurde.

Diese Verhältnisse verursachten, daß der schon immer betriebenen Herstellung des Thoriums aus Glühkörperasche die größte Aufmerksamkeit von allen Seiten zugewandt wurde und der Preis für das Ausgangsmaterial auf das Doppelte sich steigerte.

Nach einer Statistik von Dr. David T. Day, dem Chef der Division of Mining and Mineral Resources bei dem United States Geological Survey, über die Mineralienproduktion in den Vereinigten Staaten 1900 und 1901 betrug die Monazitproduktion im Jahre 1901 339926 kg im Werte von Mk. 248900, im Jahre 1900 412232 kg im Werte von Mk. 204981. Die Erzeugung war also

[1] Die Lage des Monazitsandmarktes befindet sich im Handelsblatt der Chem. Ztg. Nr. 62 vom 3. Aug. 1904 von Arthur Dieseldorff, Hamburg, beschrieben.

1901 um 72306 kg zurückgegangen und dementsprechend der Wert pro Kilogramm von ca. 50 Pfg. auf ca. 73 Pfg. gestiegen.[1]

Für die künftige Beschaffung des brasilianischen Monazitsandes kommt besonders Espirito Santo mit seinen sehr bedeutenden Lagern in Betracht, denn in Bahia soll die Ausbeute nicht mehr lohnend sein.

Für die deutsche Glühkörperfabrikation wäre eine Monopolisierung ihres wichtigsten Materials sehr bedauerlich, denn der Artikel Glühkörper ist nur durch die freie Konkurrenz zu der jetzigen erfreulichen Entwicklung gekommen, und eine erhebliche Verteuerung dieses Konsumartikels würde eine Einschränkung des Verbrauchs naturgemäß herbeiführen.[2]

Es wäre daher wünschenswert, daß der natürliche Regulator für die Preise, Angebot und Nachfrage und der freie Wettbewerb, auf diesem Gebiet bald gesunde Verhältnisse herbeiführt, damit die Glühlichtbeleuchtung und der modernste Zweig chemischer Technik zur ganzen Bedeutung für die Industrie und das Beleuchtungswesen gelangen kann.

Der Monazit ist ein Cerophosphat — $PO_4(Ce, La, Di)$[3] —, in welchem ein Teil des Cers durch die anderen Ceriterden vertreten ist. Die Thorerde ist kein integrierender Bestandteil des Minerals, sondern nur eine ziemlich regelmäßige Beimengung desselben, ihre Menge schwankt deshalb in weiten Grenzen. Der von der deutschen Industrie am meisten verarbeitete Bahia-Monazit enthält höchstens 5—6% Thorerde, während sein Gehalt an Erden der Ceritgruppe 50—60% und darüber beträgt, wovon etwa die Hälfte auf das Cer selbst entfällt (Witt und Theele 1900). Nach Drossbach (a. a. O. S. 481) enthält der brasilianische Monazit meist 60—70% Ceritoxyde, 0,5—1,5% Thorerde, sowie erhebliche Mengen von Terbiumoxyd und Ytterit-

---

[1] Z. agw. v. 23. Sept. 1902, S. 973—975; J. G. W. 1902, **45**, S. 750; über ältere Offerten s. Söhren, das. **39**, S. 562 — z. B. 150 Dollar für 1000 kg Monazitsand in Fässern von 500 kg Inhalt mit 3,5% ThO_2.

[2] J. G. W. **46**, S. 272, 771; das. **45**, S. 274; Jour. des usines à gaz, 5. März 1903, Bd. 67; s. auch J. G. W. 1904, Heft 7, S. 146.

[3] Neben Thorium- und Ytteriterden sind zuweilen auch Zinn und Silicium in geringer Menge vorhanden; letzterer Gehalt dürfte wohl auf einer bei diesen Mineralien häufigen Zersetzung durch kieselsaures Wasser beruhen und nicht als ursprünglicher Bestandteil zu betrachten sein; Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien 1898, S. 84.

erden. Douilhet, Séquard und Chenal[1] gelang es bei der fabrikatorischen Verarbeitung des Monazits, annähernd den ausbringbaren Gehalt an Oxyden der einzelnen seltenen Erden zu ermitteln: Thoriumoxyd 4,6 %, Ceriumoxyd 20—25 %, Lanthanoxyd 15 %, Praseodymoxyd 1 %, Neodymoxyd 3—4 %, Samariumoxyd 0,2—2 %, Gadoliniumoxyd weniger als 0,5 %, Yttriumoxyd 1,5 %. Daß sich aus den Monazitrückständen Terbiumoxyd gewinnen läßt, haben neuere Arbeiten, wie z. B. diejenigen von Marc bewiesen (s. Kapitel „Wahl der Ausgangmaterialien").

Diese Gehalte stehen in starkem Mißverhältnis mit dem oben gegebenen Verbrauch der Gasglühlichtindustrie. Als daher Thorit 1895 wieder auf dem Markte erschien, beschäftigten sich nur sehr wenige Firmen mit der Verarbeitung von Monazit (Drossbach a. a. O. S. 582). Das geplante Pariser Syndikat für norwegischen Thorit konnte jedoch nicht zusammentreten, da die Thoritvorräte bald vergriffen waren.[2]

Indem nun der Bedarf an Thorsalzen zur Verarbeitung gewaltiger Mengen von Monazit zwingt, kann nur ein verschwindender Bruchteil der gleichzeitig mitgewonnenen Ceriterden in Form von Ceronitrat verwendet werden, während für die Hauptmenge derselben eine nützliche Verwendung bis jetzt fehlt, wenn man von Vorschlägen absieht, welche sich nicht auf die Eigenart dieser merkwürdigen Körper, sondern lediglich auf das Bestreben, sie irgendwie zu beseitigen, gründen (s. Schlußkapitel dieses Bandes).

Die Monazite des Handels stellen drei Varietäten dar — ohne Rücksicht auf Norwegen, welche Monazite nach Drossbach[3] 4,9 % ThO_2 enthalten —: 1. Brasilmonazit, feine bernsteingelbe abgeschliffene Körper; 2. Carolina Monazite des Cleveland County, wohlausgebildete scharfkantige gelbe Kristalle, gemengt mit den integrierenden Bestandteilen des dortigen Laterits, dem der Monazit entstammt — Chromeisenstein, Titanit, Granat und Zirkon; 3. Monazit der nordöstlichen Ausläufer der blauen Berge, dunkelbraune, hanfkorn- bis erbsengroße ausgebildete Kristalle (Drossbach 1896).

Nach Penfield[4] rührt der Thoriumgehalt des Monazits lediglich

---

[1] Douilhet, Séquard und Chenal, Z. agw. 1900, 7. Aug., S. 792—794; J. G. W. 1900, **43**, S. 698.

[2] Glinzer, J. G. W. 1895, **38**, S. 298.

[3] Drossbach, J. G. W. 1895, **38**, S. 481.

[4] Penfield, Am. J. Sc. **24**, p. 250 und **36**, p. 322.

lich von beigemengtem Thorit her. Er schließt dieses daraus, daß der Kieselsäuregehalt des Monazits ungefähr im selben Verhältnis zur Thorerde steht, wie dieses im Thorit der Fall ist. Indessen ergaben Drossbachs Versuche[1], daß auch aus feinst pulverisiertem Monazit durch Salzsäure nicht alle Thorerde ausgezogen werden kann, was der Fall sein müßte, wenn Thorit ausschließlich die Ursache des Thorgehaltes wäre. Nach Hidden, Kerr, Genth[2] und anderen besteht der Monazitsand von Nordamerika aus einem Gemenge folgender Mineralien: Monazit, Tetradymit, Brookit, Quarz, Chromit, Anatas, Korund, Turmalin, Pyrop, Zirkon, Epidot, Fibrolith, Columbit, Samarskit, Xenotim, Montanit, Fergusonit, Rutherfordit, Talk, Tremolit, Magnetit, Limonit, Menaccannit, Hämatit, Asbest, Cyanit, Corindon, Rutil und Aktionolith. Drossbach (a. a. O.) bezeichnet als Hauptbestandteile neben Monazit besonders Quarz, Albit, Chromit, Magnetit, Granat, Samarskit, Äschynit und Zirkon (s. Thorit).[3]

Jedenfalls ist die Zusammensetzung der Monazitsande eine sehr komplexe, und richtet sich der Wert derselben ausschließlich nach dem Thoriumgehalt.

Wie aus umstehender Tabelle (A) ersichtlich, ist der Gehalt der Monazite an Thorerde ein außerordentlich variabler, selbst derjenige der Monazite ein und desselben Fundortes (Tab. B).

Die technische Verarbeitung des Monazitsandes findet sich aus leicht begreiflichen Gründen nicht in der Literatur beschrieben und ist vielmehr ein Geheimnis der einzelnen Fabriken. Bekanntlich erfährt man erst dann eine technische Methode, wenn solche durch eine bessere ersetzt worden ist, was besonders aus den Drossbachschen Arbeiten hervorgeht.

---

[1] Drossbach, J. G. W. 1895, **38**, S. 581.

[2] Hidden, Kerr, Genth, Am. J. Sc. 1889, [3] **38**, p. 203.

[3] Uran will Zerban (Ber. 1903, **36**, S. 3911) in sämtlichen Monazitsanden nachgewiesen haben (s. Bd. I, S. 21); Hidden und Pratt (Am. J. Sc. 1898 (4), **6**, p. 463—468; Z. K. 1900, **32**, S. 600) wollen in einigen grünen Monazitkristallen (Macon Co.) eine isomorphe Vertretung der ThO_2 durch UO_2 bemerkt haben. Hidden (Am. J. Sc. 1888, (3), **36**, p. 380—383; Z. K. 1890. **17**, S. 413) fand wie Drossbach in einem Monazitsand (Hendevson Co.) neben Zirkon und Xenotim Samarskit. Ebenso wie der Samarskit Uran enthält, gibt es uranhaltige Thorite, die auch dem Monazitsand beigemengt sein können, s. S. 105. Nach den neuesten Untersuchungen Haitingers (Wien. Anz. Aug. 1904) enthält der Monazitsand auch Radium, das jedoch an die Gegenwart von Baryum gebunden ist.

A.[1] Fundort der Sande	Ceritoxyde %	Ytteritoxyde %	Thoroxyd %
Canada (Quebek)	50,20	4,5	1,10 [2]
Connecticut	61,00	—	1,40 [3]
Nord-Carolina (Shelby)	63,80	1,52	2,32 [4]
„ „ (Bellewood)	59,09	2,68	1,19 [5]
Brasilien (Bahia)	53,00	1,20	1,20 [6]
„ (Minas-Geraes)	51,00	2,20	2,40 [7]
„ (Rhio-Chico)	53,00	3,20	4,80 [8]
„ (Villa Bella)	62,40	4,40	5,30 [9]
„ (Goyaz)	64,10	5,10	7,60 [10]

B.[11] Fundort des Monazits	Thoroxyd %	Autor der Analyse
Miask-Ural	5,5	Blomstrand, Z. K. **21**, S. 367.
„ „	17,82	
Hvalö	10,51	Blomstrand, Geol. För. 1887, **9**, p. 160; **11**, p. 379
Moos, Norwegen	4,54	
„ „	9,20	
Dillingsö	3,81	
„	9,60	
Pisek, Böhmen	5,85	Blomstrand, Z. K. **19**, S. 5.
Portland	8,25	Penfield, J. Am. Ch. Soc. (3) **24**, p. 250.
Burke, Co. Nord-Carolina	6,49	
Amelia, Co. Virginia	14,28	
„ „ „	18,60	Dunnington, J. Am. Ch. Soc. (4) **24**, p. 158.
Nord-Carolina	18,01	Thorpe, Ch. N. **71**, p. 139; Z. K. **28**, S. 221.

Nach Ling[12] ist Thoriumoxalat stets ein Zwischenprodukt der Verarbeitung des Minerals auf Nitrat. Es war daher ein durchaus richtiger Gedanke, bereits in Amerika die Verarbeitung des Monazits auf Thoriumoxalat vorzunehmen und das fertige Oxalat nach Europa abzusetzen, wo es auf Nitrat verarbeitet wurde. 1895 sollen nicht unbeträchtliche Mengen solchen Tho-

[1] Die Analysen beziehen sich auf Materialien, die von den groben Verunreinigungen befreit waren.

[2, 3, 6—10] Gray, Chem. Ztg. 1895, S. 705; J. G. W. 1895, **38**, S. 571.

[4, 5] Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612.

[11] Die Analysen wurden mit ausgesuchten Monazitkörnern ausgeführt.

[12] Ling, Chem. Ztg. 1895, **2**, S. 1468.

riumoxalats von Amerika aus nach Europa verschifft worden sein und es ist interessant, daß Amerika, welches den deutschen Markt auf diese Weise an sich zu bringen suchte, heute ein sehr bedeutender Abnehmer reinen Thoriumnitrats deutscher Provenienz ist.[1]

Auch Drossbach[2] berichtet, daß 1895 ein Halbprodukt des Handels unter dem Namen Thoriumpräzipitat dem Thorit und Monazit ernstlich Konkurrenz machte. Es handelte sich um ein technisches Thoriumoxydhydrat mit einem Gehalt von 86—88% ThO_2, das zu $ 80 pro Pfund Thoriumoxyd gehandelt wurde. Dieses Hydrat war im Gegensatz zu anderen Handelswaren sehr rein und auch durch Laien leicht weiter zu behandeln. Es genügte, dasselbe in Salzsäure zu lösen, mit Oxalsäure auszufällen und das Oxalat durch Verglühen in Oxyd umzuwandeln.

Die Hauptrolle spielt aber heute noch immer der Monazitsand, und zwar fast ausschließlich derjenige brasilianischer Provenienz. Die übrigen Sorten sollen sich ungemein schwer verarbeiten lassen und die daraus gewonnene Thorerde bei weitem teurer zu stehen kommen als die aus brasilianischem Material gewonnenen Oxyde. 1895 wurde zum Preise von 950 Mk. ein brasilianischer grobkörniger Sand von 4—8% Gehalt angeboten, der sich leichter als alle bisherigen Mineralien verarbeiten ließ. Sein Thorgehalt rührte von beigemengtem Thorit her, der sich bekanntlich vollständig mit Salzsäure aufschließen läßt. 1903 kosteten 100 kg brasilianischer Monazitsand 1200—1500 Mk. bei einem Gehalt von 4—5% ThO_2.

Der Monazitsand wird in Säcken zu 50 kg verladen und, wie bereits bemerkt, nur nach dem Thoriumgehalt gehandelt.

In den meisten[3] Fällen wird der Monazitsand (Drossbach, 1896, verwendete den Sand fein gemahlen) mit konzentrierter Schwefelsäure — etwas mehr als die doppelte Menge des Minerals (v. Scheele 1898) — in der Wärme aufgeschlossen, wodurch

---

[1] Z. agw. 1899, S. 63; J. G. W. **42**, S. 140.

[2] Drossbach, J. G. W. 1895, **38**, S. 581.

[3] Kersten 1839, Gorceix 1885; Blomstrand 1889; Dennis und Kortright 1894; Ling, Chem. Ztg. 1895, S. 1468; Schützenberger und Boudouard 1896 und 1897; Dennis und Chamot 1897; v. Knorre 1897; v. Scheele 1898; Urbain 1900; Douilhet, Séquard und Chenal, Z. agw. 1900, 7. Aug., S. 792—794; J. G. W. 1900, **43**, S. 698; Behrens 1901.

die Phosphate der seltenen Erden verhältnismäßig leicht in die lösliche Form übergehen. Der Aufschluß soll wesentlich schneller beendet sein, wenn man den trocknen Sand in die erhitzte Schwefelsäure einträgt, als wenn man ihn in die kalte Säure gibt und dann erhitzt.[1] Einmaliges Behandeln mit H_2SO_4 schließt nicht immer allen Monazit auf.[2] Man erhitzt bis zum Rauchen der Masse, worauf dieselbe zum dicken Brei erstarrt, den man entweder bis zur Trockne verdampft, oder auch in diesem Zustande direkt nach dem Erkalten in kaltem Wasser löst (v. Knorre 1897; v. Scheele 1898).

In Lösung befinden sich neben Phosphorsäure, Titansäure und Ferro- bezw. Ferrisulfat vor allen Dingen die Sulfate der Ceriterden, Thorerde und die im Monazit in sehr geringen Mengen enthaltenen Yttererden.

Der unlösliche Rückstand bestand z. B. bei den Versuchen von G. v. Knorre (1897) im wesentlichen aus schwer aufschließbaren Silikaten, Kieselsäure, sowie Titan- und Magneteisen — Titansäure kann man leicht in der Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd (rotbraune Färbung), sowie auch durch die Blaufärbung bei der Reduktion mit Zink nachweisen. Nach Glaser, Benz und Treadwell (s. unten) enthält der Rückstand auch Tantalsäure.

Aus der erhaltenen Lösung scheidet man die Rohoxalate mittels Oxalsäure ab; in manchen technischen Betrieben wird jedoch das Thorium zuvor auf basischem Wege mittels Ammoniak angereichert (Drossbach), auch dürfte die Technik von dem von Witt angegebenen Natriumcarbonatverfahren (Bd. I, S. 263) Gebrauch machen.

Durch Schmelzen mit Alkalien kann man die Phosphorsäure beseitigen und solche in der Technik als Alkaliphosphate zum Nebenprodukt machen. Bei der Analyse des Monazits ist das Schmelzen mit Alkalcarbonaten sogar unerläßlich — Berzelius; Kersten 1839; Hermann 1844; 1864 mittels NaOH; ebenso Brush und Penfield.

Um die Kieselsäure und Phosphorsäure zu beseitigen, behandelte Urbain (1900) die Monazitsande mit Soda in großen Schmelztiegeln[3] und nahm das Reaktionsprodukt mit Wasser auf.

[1] Wenghöffer, B. Pharm. 1897, Heft 3, S 88—89.

[2] Drossbach, J. G. W. 1895, 38, S. 581.

[3] Urbain (1900) hat diese Versuche in einem für diesen Zweck sehr geeigneten Fabrikofen angestellt. Derselbe war aus feuerfesten Ziegeln ge-

Die Phosphate und Silikate gingen hierbei in Lösung, während der unlösliche Teil die Metalloxyde enthielt. Noch feucht wurde der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt, die ungefähr $^2/_3$ des Gewichtes der Oxyde betrug, ohne daß man die Bildung von Klümpchen zu befürchten gehabt hätte, was der Fall gewesen wäre, wenn man die trockene Masse mit Schwefelsäure behandelt hätte. Unter beständigem Rühren dampft man die überschüssige Schwefelsäure ab, wodurch sich das Volumen der Masse merklich vergrößerte. Die entwässerten Salze wurden hierauf mit der zehnfachen Menge Wasser behandelt, indem man nach und nach dieselben in das Lösungsmittel eintrug und beständig rührte. Nach einigen Tagen hatte sich die Flüssigkeit geklärt und wurde dekantiert.

Nachdem das Ungelöste noch mehrere Male mit Wasser extrahiert worden war, wurde es nochmals mit Schwefelsäure wie vorher behandelt und die vereinigten klaren Erdlösungen mit Oxalsäure ausgefällt (S. 49).

Zur Entfernung der Phosphorsäure wurde in neuester Zeit von Muthmann, Hofer und Weiss[1] das Überführen in Carbide empfohlen, ein Verfahren, welches die besten Resultate liefern soll und überall da zu empfehlen ist, wo die nötigen Energiequellen vorhanden sind. Die Phosphate — Monazitsand — Thoriumrückstände usw. werden bei der elektrischen Schmelzung mit Kohle — Steinkohle, Koke oder Kohlenstaub — zum größten Teil in Carbide, zum Teil auch in Phosphide verwandelt; letztere zersetzen sich beim Behandeln mit Säuren glatt in Salz und Phosphorwasserstoff. Die Lösungen enthalten niemals Phosphorsäure, so daß diese durch das elektrische Schmelzverfahren sicher und vollständig entfernt wird.

---

mauert und enthielt zwei große gußeiserne Kessel mit halbkugelförmigem Boden, welche durch ein Steinkohlenfeuer erhitzt wurden.

Die Flamme wurde durch geeignete Anordnung gezwungen, den Weg zugleich um beide Kessel zu nehmen, bevor sie zum Schornstein gelangte. Indem man die Luftzuführung in passender Weise regelte, konnte man, ohne die Rotglut zu erreichen, bis zu einer Temperatur erhitzen, welche genügte, die überschüssige Säure zu entfernen. Die Masse wurde beständig mit einem starken Eisenstab umgerührt. Auf diese Weise konnten 40 kg Material an einem Tage verarbeitet, d. h. in wasserfreie Sulfate verwandelt werden.

[1] Muthmann, Hofer und Weiss, L. A. **320**, S. 260; L. Weiss, D. R. P. 129416 vom 31. Aug. 1901.

Der zur Erhitzung verwendete elektrische Ofen bestand eigentlich nur aus einem guten, etwa $^{3}/_{4}$ Liter fassenden Graphittiegel, in welchem eine Kohlenelektrode von 40 mm Durchmesser bequem auf- und abgeführt werden konnte, was durch eine entsprechende Führung erreicht wurde.

Der Tiegel muß aus bestem Graphitmaterial hergestellt sein; es eignen sich durchaus nicht alle im Handel befindlichen Tiegel zu diesem Zwecke. Manche haben die Eigenschaft, bei der hohen Temperatur der elektrischen Schmelze zu zerbröckeln.

Um den Tiegel, der als Kathode dient, bequem in den Stromkreis einschalten zu können, wurde derselbe mit einem gut leitenden, aus gepulverter Retortenkohle und Zuckersirup bestehenden Kitt auf eine 25 cm lange, 18 cm breite und 2 cm dicke Kohlenplatte aufgekittet, die ihrerseits durch eine Fassung mit Klemme mit dem Kabel verbunden werden konnte. Die Platte mit dem Tiegel wurde auf Chamottesiegel gestellt, bis zur Höhe des Tiegels mit Chamottesteinen umbaut und der Zwischenraum zwischen diesen und dem Tiegel mit zerstoßener Chamotte ausgefüllt.

Eine Verunreinigung der Materialien durch das Tiegelmaterial hat man nicht zu befürchten, da die Schmelzung sich nicht bis an die Tiegelwand erstreckt, wenn die Anodenkohle gut zentrisch angebracht ist.

Ein guter Tiegel muß eine ganze Reihe, mindestens acht bis zehn Schmelzen aushalten und ein Zerspringen der Kathodenplatte passiert nie; Kühlvorrichtungen sind nicht erforderlich.

Das Aufschließverfahren von Muthmann, Hofer und Weiss erwies sich auch bei vielen ... Versuchen, die im großen Maßstabe ausgeführt wurden, als außerordentlich handlich und [illegible] so daß ihm der Vorzug vor allen anderen Methoden gegeben wurde, sobald es sich um schwerlösliche Oxyde usw. handelte.

[illegible]

[illegible]

Beim Umkehren fällt das Carbid meist von selbst heraus, da es nur am Boden des Tiegels angeschmolzen und sonst von der Wandung durch eine 1 cm dicke Schicht aus ungeschmolzener Mischung getrennt ist, welche man für spätere Schmelzungen aufhebt.

Das Carbid wird in Salzsäure gelöst und kann nun nach anderen Methoden weiter behandelt werden.

Wie wir gesehen haben, enthalten selbst die gewaschenen Sande höchstens 4—5 % Thorerde, so daß es beim technischen Betriebe aus ökonomischen Gründen oft geboten erscheint, die ersten Aufschlußprodukte so zu gewinnen, daß in ihnen bereits eine Anreicherung der Thorerde stattgefunden hat.

Diesem Bedürfnis sind jedenfalls die beiden nachstehenden Verfahren entsprungen.

1. Verfahren zur Gewinnung eines ca. 50 % Thorerde enthaltenden Materials aus Monazitsand von Frontstein und Mai (1897).

Der Aufschluß erfolgt wie gewöhnlich mit Schwefelsäure. Die erhaltenen Rohoxalate erhitzt man in eisernen Tiegeln auf Dunkelrotglut und nimmt das resultierende dunkelbraune Produkt mit Salzsäure auf. Die erhaltene Chloridlösung wird abgedampft und der Chloridrückstand auf freier Flamme — am besten auf einer Asbestplatte — so lange erhitzt, bis die Masse weiß geworden ist und keinen Salzsäuregeruch zeigt. Hierbei bilden sich Oxychloride (s. Bd. I, S. 206), so daß beim Extrahieren mit Wasser ein ca. 50 % ThO_2 enthaltender Rückstand hinterbleiben soll — in Lösung befinden sich die Cerbasen. Dieses thorreiche Produkt wird ausgewaschen und nach dem Lösen in Salzsäure nach einem beliebigen Verfahren weiter gereinigt.

2. Das Verfahren von Buddäus, Preussner, Itzig und Oppenheimer (1897) bezweckt hauptsächlich die Anreicherung ganz armer Monazitsande von Nord-Carolina mit beträchtlichem Gehalt an Zirkon und Titaneisen sowie mit ca. 1 % Thorerde zu einem Produkt mit 10—20 % ThO_2.

Der Sand wird durch Quetschwalzen so weit zerkleinert, daß er die Feinheit des brasilianischen Sandes hat, ungefähr $^1/_4$—$^1/_2$ mm Korngröße. Hierauf wird er bei 400—500° in geschmolzenes Ätznatron oder Ätzkali eingetragen. Dieses greift nur die Monazitkörner an, während Titaneisen und Zirkon unverändert bleiben. Beim Auslaugen der Masse mit heißem Wasser gehen phosphorsaures Alkali und Alkalihydrat in Lösung, so daß man

hieraus leicht dreibasisches phosphorsaures Alkali durch Kristallisation als Handelsprodukt gewinnen kann und ebenso aus den Laugen durch Eindampfen Ätzalkali, welches man wiederum zum Aufschluß benutzt.

Den ausgewaschenen Rückstand rührt man mit etwas alkalisch gemachtem Wasser auf, um die leichteren phosphorsäurefreien Oxyde der Erden von den schweren unaufgeschlossenen Körnern des Titaneisens und Zirkons abzuschlämmen, was sehr leicht und vollständig von statten geht. Die abgeschlämmten Oxyde dekantiert man und trocknet den Oxydschlamm, welcher ein feines Pulver darstellt und sich leicht lösen läßt.

Zur weiteren Anreicherung des Materials an Thorerde wird das so erhaltene Produkt mit wäßriger schwefliger Säure oder anderen verdünnten Mineralsäuren behandelt, wobei die Cerbasen fast vollständig gelöst werden sollen, während ein ralativ thorreiches Produkt zurückbleibt.

Im Betriebe wird sich jedenfalls empfehlen, die Operation derartig auszuführen, daß man den erhaltenen Schlamm in hölzerne, geschlossene und innen ausgebleite Bottiche mit Wasser vermischt und schweflige Säure in die Masse leitet. Wenn man die Gase den Kiesröstöfen entnimmt, in denen die schweflige Säure durch Abrösten von Schwefel- oder anderen Kiesen dargestellt wird, so wird die zur Auflösung in den Bottichen erforderliche Wärme durch die Röstgase selbst geliefert. Im anderen Falle müßte man wohl mit einer Bleischlange und Dampf für die erforderliche Temperatur sorgen.

Der ausgewaschene Rückstand wird in einer Säure gelöst und nach einem lukrativen Verfahren gereinigt.

Auf basischem Wege mittels Ammoniak dürfte man den Zweck des Anreicherns besser und sicherer erreichen, indem man wie Smith (Bd. I, S. 237) vor längerer Zeit empfohlen, etwa den vierten Teil der Erden mit Ammoniak ausfällt. Selbst der große Praktiker Drossbach entschied sich für dieses Verfahren und ebenso bedienten sich noch andere Forscher desselben. Die von Smith angewandte Mosandersche Chlormethode (Bd. I, S. 134) für den gleichen Zweck dürfte daher weniger in Betracht kommen, jedoch sei auf das von Brauner (1898) ausgearbeitete Verfahren mittels Oxalsäure (Bd. I, S. 305) sowie auf die Natriumcarbonatmethode von Witt (Bd. I, S. 263) besonders hingewiesen. Diesen Methoden schließen sich noch eine Reihe anderer Verfahren an,

auf welche in dem Kapitel „Trennungsmethoden" Rücksicht genommen ist.

Nur der Vollständigkeit halber sei hier ein von Kosmann (1897) patentiertes Verfahren kurz beschrieben.

Die auf gewöhnliche Weise durch Aufschließen mit Schwefelsäure erhaltene Sulfatlösung der Monaziterden wird zunächst bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages mit Ammoniak versetzt und sodann mit Salzsäure wieder schwach angesäuert. Nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff läßt man 24 Stunden stehen; ein Schlamm von Aluminium- und Eisenphosphat sowie Schwefelzinn hat sich inzwischen zu Boden gesetzt, außerdem aber auch bei richtigen Konzentrationsverhältnissen (d. h. bei einem Überschuß von Schwefelammon) die Hauptmenge des Didyms. Die über dem Niederschlag stehende Lauge wird abgehebert und nacheinander mit Wasserstoffsuperoxyd, Ammoncitrat und Ammoniak versetzt, bis sich ein bleibender Niederschlag bildet, der aus Aluminiumphosphat und Thoriumhydroxyd besteht und ziemlich frei von den anderen Erden sein soll (s. Bd. I, S. 150). Um die Thorerde von Aluminium und anderen als Phosphaten mitausfallenden Körpern zu trennen, löst man den Niederschlag in Salpetersäure und fällt die Thorerde mit Oxalsäure; auch kann man die Phosphate zuvor durch Kochen mit Ammoniak und Essigsäure zuerst niederschlagen und gewinnt dann aus dem Filtrat das Thoriumoxalat. Letzteres kann man hierauf nach dem Lösen mit Wasserstoffsuperoxyd oder anderen Methoden reinigen. Zur Beurteilung dieses Verfahrens vergleiche man 1. Verhalten des NH_3 bei Gegenwart von Citronensäure Bd. I, S. 60, 2. bei Gegenwart von Essigsäure Bd. I, S. 41 und 228.

Die quantitative Analyse des Monazitsandes wird durch die komplexe Natur desselben erschwert. Den für die Analyse etwas ungünstigen Verhältnissen ist es wohl zuzuschreiben, wenn sich bis jetzt nur wenige Analytiker mit dem Studium derselben befaßt haben. Die vollständige Analyse des Monazitsandes hat in eingehender Weise nur C. Glaser[1] beschrieben. Soweit es sich jedoch um die Bestimmung von Thorium und Ceriterden handelt, also gerade in ihrem wichtigsten Teile, fällt die Analyse des Monazitsandes mit derjenigen des Monazits zusammen, und dieses Mineral war nun allerdings lange vor Glaser analysiert worden.

[1] C. Glaser, Chem. Ztg. 1896, S 612.

Ausführliche Angaben hierüber besitzen wir von Kersten, Hermann, Penfield und Blomstrand. Um die Phosphorsäure von den Basen zu entfernen, schmolz Kersten (1839) das Mineral mit Soda, wie dieses Berzelius empfohlen hatte. Boudouard (1898) schmolz 20 g feingepulvertes Mineral mit 40 g Soda bis zum ruhigen Fluß. Die Chlorentwicklung, welche Kersten beim Aufschließen des Monazits mit Salzsäure beobachtet haben will, konnte Wöhler (1846) nicht bestätigen. Schwefelsäure mit zwei Teilen Wasser verdünnt schloß das Mineral in der Wärme auch vollständig auf.

Während Kersten (1839) mit der dreifachen Menge Soda für die Analyse den Aufschluß ausführte, verwendeten Hermann (1844, III und 1864) und Penfield für den gleichen Zweck das dreifache Quantum Ätznatron, Drossbach[1] kohlensaures Natronkali. Der Monazitsand muß staubfein gepulvert sein und wird im Platintiegel (aber nicht bei NaOH) aufgeschlossen. Ist der Fluß ruhig geworden, so läßt man erkalten und laugt die Schmelze mit Wasser aus. Die Kieselsäure wird auf bekannte Art durch Salzsäure ausgefällt.

Nach Wöhlers Angaben kann man annehmen, daß, wenn die Schmelze bei hoher Temperatur ausgeführt wird, sämtliche Titansäure in wasserlöslichen Zustand übergeht. Bei Anwendung zweistündiger Muffelofentemperatur gelang es Glaser[2] nicht, die ganze Titansäure in Lösung zu erhalten. Nach Rose-Finkener[3] ist dieses aber auch gar nicht zu erwarten.

Der unlösliche Rückstand wird durch konzentrierte Schwefelsäure aufgeschlossen und die Sulfate in Eiswasser gelöst. Der jetzt restierende Anteil wird als Chromit in Rechnung gebracht (Drossbach a. a. O.).

Die älteren Forscher (z. B. Wöhler) schieden aus der Lösung der Basen die Erden mit Kaliumsulfat ab, heute verwendet man hierzu ausschließlich Oxalsäure oder oxalsaures Ammon. 100 Teile der nach dem Verglühen der Oxalate erhaltenen Oxyde entsprechen 142 Teilen Monazit, da ausgesuchte Monazitkristalle stets 69—70% Oxyde gaben. Die von dem Oxalsäureniederschlag abfiltrierte Lösung wird mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag als fremde Oxyde bestimmt, falls man keine genaue Analyse an-

[1] Drossbach, J. G. W. 1895, 38, S. 581.
[2] Glaser, Chem. Ztg. 1896, 2, S. 612.
[3] Rose-Finkener, Handbuch der analyt. Chemie 1871, S. 340.

zufertigen beabsichtigt. Sehr oft genügt die Bestimmung des Oxalsäureniederschlages, doch ist es vorteilhaft auch die Verunreinigungen zu kennen, um eine Kontrolle zu besitzen. Die Summe der Bestandteile ergibt meist 102—103 statt 100, was davon herrührt, daß alles Ce_2O_3 in Dioxyd übergeht. Beim Ausfällen der Oxalate darf die Lösung nur schwach sauer sein (s. S. 57; Drossbach a. a. O.). Brush und Penfield (1883) bedienten sich zur direkten Trennung der Monaziterden von Phosphorsäure und den übrigen Basen der Ammonoxalatfällung, nachdem sie den Monazit mit H_2SO_4 aufgeschlossen hatten.

Glaser (a. a. O.)[1] und Benz (1902) verwendeten ebenfalls dieses Reagens zur Abscheidung der Erden und schlossen den Monazitsand mit Kaliumbisulfat auf, letzterer allerdings mit einem Zusatz von Fluornatrium.

0,5 g gebeutelter Monazitsand wurden mit 0,5 g Fluornatrium im Platintiegel innig gemischt und mit 10 g Kaliumpyrosulfat bei aufgelegtem Deckel allmählich bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Es geschah dieses am besten so, daß man den Platintiegel mittels Asbestring in einem geräumigen Porzellantiegel befestigte.[2] Nach beendeter Gasentwicklung erhitzte man noch ca. 15 Minuten über freier Flamme zum schwachen Glühen, worauf die Schmelze mit Wasser und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade ausgelaugt wurde. Nach dem Absetzen filtrierte man ab, kochte den Rückstand nochmals mit etwas konzentrierter Salzsäure, verdünnte und filtrierte wieder.[3] Im Filtrat (ca. 300 ccm)

---

[1] Glaser raucht den fein gepulverten und gebeutelten Monazitsand 1. mit konzentrierter Schwefelsäure ab, wie dieses Blomstrand (1887) tat, 2. dampft mit Flußsäure ab und 3. schmilzt mit Pyrosulfat.

Diese Aufschlußmethode läßt sich nach Benz (a. a. O.) bei einer Thoriumbestimmung ganz gut auf folgende zwei Operationen beschränken:

1. Eindampfen mit konzentrierter Schwefelsäure,
2. Aufschließen des abfiltrierten Rückstandes mit Kaliumpyrosulfat.

Auf diese Weise erhielt Benz 11,07 % Rückstand, der weder Phosphorsäure noch seltene Erden enthielt, sondern hauptsächlich aus Kieselsäure und Tantalsäure bestand. Durch Schmelzen mit Pyrosulfat und Natriumfluorid genügt sogar eine einzige Operation.

[2] Treadwell empfiehlt diesen Modus auch in seinem Lehrbuch der quantitativen Analyse 1903, S. 22 und 358.

[3] Der Rückstand ist frei von Thoriumoxyd und besteht hauptsächlich aus Kiesel- und Tantalsäure (Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612; Benz 1902, S. 308; Treadwell a. a. O.). Beim Aufschließen mit Schwefelsäure bestand der

stumpfte man die freie Säure durch Ammoniak größtenteils ab (man gehe aber hierbei lieber nicht zu weit und hüte sich, eine bleibende Fällung hervorzurufen, da eine solche nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist) und trug in die zum Sieden erhitzte Lösung 3—5 g festes Ammonoxalat ein, wobei tüchtig mit einem Glasstabe gerührt wurde. Die Oxalate setzten sich sofort als grobkörniger Niederschlag ab. Man prüfte stets, ob ein weiterer Zusatz von Ammonoxalatlösung keine Fällung mehr erzeugte. Nach dem Stehen über Nacht filtrierte man ab und führte die Thoriumbestimmung so aus, wie sie auf S. 166 beschrieben ist. In drei Versuchen fand Benz in einem südamerikanischen Monazitsand im Mittel 4,60 % ThO_2. Treadwell entscheidet sich für die Benzsche Methode, da sie genauer und kürzer ist als die Glasersche. Zur Bestimmung des Cers im Monazit schloß v. Knorre (1897) den Sand mit Schwefelsäure auf.

4. Orthit (Allanit — Cerin).

Zu einer Zeit, als man noch Unterschiede zwischen Orthit, Allanit und Cerin machte, wollte Scheerer (1840) ein verschiedenes Verhalten dieser fraglichen drei Steinarten gegenüber Säuren bemerkt haben, auch sollte sich ein und dasselbe Mineral verschiedener Herkunft verschieden beim Aufschließen verhalten. So z. B. sollten der Orthit von Fille-Fjeld und der Allanit von Jotum durch Säuren aufschließbar sein, hingegen Allanit von Snarum und Cerin von Riddarhyttan nur durch Soda. Scheerer fand auch die Zusammensetzung der beiden Allanite vollständig gleich.

Heute wissen wir, daß diese drei Namen nur ein Mineral bezeichnen, wofür man den Namen „Orthit" gewählt hat.

Der Orthit ist ein Silikat von Calcium, Eisen, Aluminium, sowie von Cerit- und Ytteriterden; seine Formel ist nach Groth (a. a. O.) $[SiO_4]_3(Al, Ce, Fe)_2[Al.OH]Ca^2$, worin Ce die seltenen Erden repräsentiert.

Aus den von Berzelius, Scheerer, Kerndt, Rammelsberg, Cleve, Engström u. a. m. veröffentlichten Analysen ist ersichtlich, daß alle Orthite wechselnde Mengen der Erden der

---

von v. Knorre (1897) erhaltene Rückstand im wesentlichen aus schwer aufschließbaren Silikaten, Kieselsäure, sowie Titan- und Magneteisen.

Orthit.

Spez. Gew.	Vorkommen	Cerit-erden	Ytterit-erden	Literatur
3,288	Finbo	17,39	3,80	Hisinger und Berzelius, Afhdl. in Fysik. 1818, **39**; s. Scheerer, Pg. A. 1840, **51**, S. 410.
3,79	Snarum	21,53		Scheerer, Pg. A. 1840, **51**, S. 476; J. pr. 1841, **22**, S. 460—465.
3,63	Fillefjeld	21,43	1,91	das.
3,50	Hitteröë	20,01	0,35	Scheerer, Pg. A. 1842, **56**, S. 479 bis 562.
4,265	Erzgebirge	9,08	37,14	Kerndt, J. pr. 1848, **43**, S. 219, 228.
3,647	Miask	21,38		Rammelsberg, Pg. A. 1849, **76**, S. 97.
	Tunaberg	11,11 und 3,48 ThO_2		Cleve, s. Engström, Dis., Upsala 1877; Z. K. 1879, **3**, S. 195—200; J. 1879, S. 1209.
3,54	Kragerö	19,43		das.
3,503	Hitteröë	19,77 und 0,95 ThO_2	1,11	das.
3,041	Ytterby	9,52 und 1,12 ThO_2	2,92	das.
3,67	Miask	19,91	1,24	Nils Engström, Dis., Upsala 1877; Z. K. 1879, **3**, S. 190—201; J. 1879, S. 1209.
3,39	Ytterby	18,63 Spuren ThO_2	4,74	das.
2,92	Ytterby	11,52 Spuren ThO_2	7,55	das.
	Miask	13,54	7,81	Muthmann und Stützel, Ber. 1899, **3**, S. 2675—2677; Stützel, Dis., Universität München 1899, S. 29 u. 31.
	Liano Co., Texas	25,06		das.

Cerium- und Yttriumgruppe enthalten; in vielen derselben finden sich außerdem erhebliche Mengen von Thorerde. Die Gadolinerde ist nach Bettendorff[1] in beträchtlicher Menge in den Orthiten von Stromsböë bei Arendal sowie von Hitteröë enthalten, was bei der Wahl des Ausgangsmaterials für die Darstellung dieser Erde wohl zu berücksichtigen ist.

Nach dem Glühen soll dieses Mineral schwer zersetzt werden (Danwur).

Das Aufschließen des Orthits geschieht nach den bekannten Methoden, die auch zur Zerlegung des Cerits benutzt werden. Das fein gepulverte Mineral wird in großen Porzellanschalen mit konz. Salzsäure erhitzt, bis die überstehende Flüssigkeit dunkelbraun erscheint. Nachdem man die sirupartige Flüssigkeit erkalten gelassen und abgegossen hat, wird der Rückstand abermals in gleicher Weise behandelt, bis er grauweiß geworden, wozu in der Regel eine dreimalige je etwa zehnstündige Behandlung genügt. Hierauf befeuchtet man einen Teil des Rückstandes mit konz. Schwefelsäure und erhitzt so lange, bis die überschüssige Säure verjagt ist. Den weißen Rückstand trägt man in kleinen Portionen in Wasser (kaltes) ein, filtriert und versetzt mit Oxalsäure. Das Ausbleiben eines Niederschlages beweist, daß der Aufschluß gelungen ist. Im anderen Falle vereinigt man die Oxalate mit denjenigen aus der Chloridlösung erhaltenen oxalsauren Erden (Balch 1863; Engström 1879; Dennis und Magee 1894).

5. Thorit (Orangit).

Diese beiden Mineralien sind eigentlich Umwandlungsprodukte der ursprünglichen Substanz $ThSiO_4$ mit 81,5% ThO_2 und 18,5% SiO_2, aus welcher ein Teil der Thorerde entfernt ist, und die beträchtliche Mengen Wasser aufgenommen hat. Im allgemeinen betrachtet man den Thorit als einen weniger reinen Orangit.[2] Der neben verschiedenen anderen Beimengungen (Eisen, Kalk, Mangan) darin vorhandene Gehalt an Blei, Zinn und wohl auch

[1] Bettendorff, L. A. 270, S. 377—378.

[2] s. Breithaupt, 1866, B. u. H. Ztg. S. 82; Nordenskiöld, 1876, Geol. Fören. Förhdl. 3, Nr. 75, p. 226—229; Z. f. K. 1877, 1, S. 383—384.

Eisen dürfte auf isomorphe Beimischungen zurückzuführen sein, ebenso der an Uran. Letzterer[1] steigt in dem sehr unreinen und wahrscheinlich auch zersetzten Uranothorit auf 10 %. Als unreine Umwandlungsprodukte von Thorit sind ferner zu betrachten: Auerlith, Thorogummit, Mackintoshit, Calciothorit, Eukrasit und Freijalith (s. Monazitsande S. 91).

Thorit.

Spez. Gew.	Vorkommen	Thorerde	Literatur
4,63	Lövö bei Brevig	57,91	Berzelius, K. Vet. Akd. Hdl. 1829, St. 1; Pg. A. **16**, S. 392.
5,397	Brevig	71,25	Bergemann, Pg. A. 1851, **82**, S. 561.
4,686	"	57,00	das.
4,88 bis 5,20	"	73,80	Chydenius, Dis., Helsingfors 1861; Pg. A. **119**, S. 43.
4,63	Arendal	50,06	Lindström, Geol. Fören. Förhdl. 1882, **5**, p. 500; s. auch Z. K. 1890, **16** S. 121.
4,8	Hitteröë	48,66	das.
4,30 bis 4,32	Landbö, Norwegen	52,53	Hidden, Am. J. Sc. (3) **41**, p. 440—441,

Nach den zuverlässigen Angaben Nilsons enthält der Arendal-Thorit: 17,04 SiO_2; 0,86 P_2O_5; 50,06 ThO_2; 9,78 Uranoxydul; 1,67 Bleioxyd; 7,6 Eisenoxyd; 1,39 Ceritoxyde; ca. 0,7 Yttererden[2]; 1,99 Kalk; 0,28 Magnesia; 9,46 % Wasser.

Zur Zeit der Auerschen Erfindung des Gasglühlichtes kannte man noch nicht die großen Ablagerungen der Monazitsande und war daher nur auf das Vorkommen des Thorits angewiesen, welches sehr begrenzt zu sein schien. Immerhin sind die Thoritlager noch nicht erschöpft, denn nach den Angaben eines zuver-

[1] Den Thorit von Arendal, der einen großen Gehalt an Uran, Eisen und Blei aufweist, untersuchte zuerst Nordenskiöld (Geol. Fören. Förhdl. 1876, **3**, Nr. 75, S. 383). Später fand man dasselbe Mineral bei Hitteröë in Norwegen (Lindström, Geol. Fören. Förhdl. **5**, p. 500; Z. K. **6**, S. 513) und beobachtete darin Yttererden. Auch der sog. Uranothorit, der nach Collier (Z. K. 1881, **5**, S. 515; J. Am. Ch. Soc. 1880, **2**, p. 73; Ber. **13**, S. 1740) aus der Eisenerzregion von Champlain in New-York stammt, dürfte ohne Zweifel mit dem Arendalthorit identisch sein (Nilson 1882).

[2] Das Gemisch besitzt dieselbe Zusammensetzung wie dasjenige aus Gadolinit (Nilson, Ber. **15**, 2, S. 2524).

lässigen und großen Mineralienbureaus (priv. Mitteilung) werden jährlich viele tausend Kilo dieses sehr thorreichen Steines den chemischen Fabriken zugeführt (vgl. auch Kapitel „Monazit" S. 90).

Zur Abscheidung der im Thorit enthaltenen seltenen Erden im rohen Zustande gibt es eigentlich nur einen Weg (HCl), welcher mit nur geringen Modifikationen von allen Forschern eingeschlagen worden ist, welche sich seit Berzelius (1829) Zeiten mit der Bearbeitung dieses Minerals beschäftigt haben. (Nordenskiöld und Chydenius 1860, Delafontaine 1864, Nilson 1882, Krüss 1887, Jannasch-Locke 1893, Witt 1897, Hintz und Weber 1897, Lesinsky 1898, Urbain 1900.)

Das fein gepulverte Mineral — zur Analyse nimmt man 1 g, Hintz und Weber — (nach Urbain [1900] braucht das Pulver nur grob zu sein) wird mit Salzsäure (Jannasch [1893], Lesinsky [1898] fügten noch einige Tropfen Salpetersäure auf 5—6 g Thorit bezw. Orangit hinzu) zu einem dicken Brei angerührt und das Ganze zur Trockne eingedampft. Die hierbei von Berzelius (1829) beobachtete Chlorentwicklung am Thorit von Brevig rührte von einem Mangangehalt (2,43 % Manganoxyd) her (Nilson 1882). Zum vollständigen Aufschluß bedarf es drei- bis viermaliger Wiederhohlung dieser Operation (Jannasch, Lesinsky 1898). Den Rückstand trocknet man hierauf mehrere Stunden bei 110°, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, befeuchtet denselben mit wenig konz. Salzsäure, fügt eine hinreichende Menge Wasser hinzu, erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und filtriert schließlich von der abgeschiedenen Kieselsäure ab (Urbain 1900; Jannasch, Lesinsky a. a. O.). In die erhaltene Lösung wird Schwefelwasserstoffgas eingeleitet[1], wodurch geringe Mengen vorhandenen Bleis und Zinns, sowie etwa vorhandene Spuren Kupfer gefällt werden. Die von diesen Schwefelmetallen getrennte Flüssigkeit muß nun vor allem vom Kalk befreit werden. Es ge-

[1] Da die Schwefelwasserstofffällungen manchmal trübe durchs Filter laufen, empfehlen Jannasch, Locke (1893) und Lesinsky (1898, S. 8) die folgende Vorschrift: Man macht das Kieselsäurefiltrat mit Ammoniak schwach alkalisch, wobei eine dicke klumpige Masse entsteht, hierauf setzt man auf 5,6 g Mineral 25—30 ccm Schwefelammonlösung hinzu, kocht auf, setzt so viel Säure hinzu, daß das Ganze schwach saure Reaktion zeigt, und kocht von neuem. Die ungelöst zurückbleibenden Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe lassen sich hierauf gut abfiltrieren. Das erhaltene Filtrat wird weiterhin gekocht und mit etwas Salpetersäure oxydiert. Die anderen Operationen sind dieselben wie oben.

schieht dieses durch Fällung mit Ammoniak. Dieser Niederschlag wird so lange gewaschen, bis im Filtrat bezw. Waschwasser kein Kalk nachweisbar ist; außer Thoroxyd und den dasselbe begleitenden seltenen Erden enthält er nur noch Thonerde, Eisenoxyd, Uranoxyd und Spuren von Mangan. Man löst das Ganze in Salzsäure und fällt aus warmer und saurer Lösung die Erden mit Oxalsäure. Die gut ausgewaschenen Oxalate bilden dann das rohe Thoroxalat, im Waschwasser befinden sich die Verunreinigungen der anderen Metalle — Spuren Uran und Mangan sind allerdings mitgefallen (Witt 1897, Nilson). Aus 2 kg Arendalthorit erhielt Nilson (1882) auf diese Weise 950 g einer bräunlich hellgelben Erde.

Delafontaine (1864, s. 1863) schloß den Thorit und Orangit mit Schwefelsäure auf, worin ihm Krüss und Nilson (1887) folgten. Das feingepulverte Mineral wurde mit Wasser befeuchtet und mit einer hinreichenden Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt, um einen halbflüssigen Brei zu bilden. Es trat von selbst eine zur Verdampfung eines großen Teiles der überschüssigen Schwefelsäure hinreichende Temperaturerhöhung ein. Die rückständige Masse wurde, solange noch saure Dämpfe entwichen, auf etwa 400—500° erhitzt; als sie nach dem Erkalten in kleinen Portionen in kaltes und fortwährend in Bewegung gehaltenes Wasser eingetragen wurde, lösten sich hierbei alle Erden. Nach dem Filtrieren, Erhitzen auf 100° und Konzentrieren der Lösung schied sich hauptsächlich in heißem Wasser schwerlösliches Thoriumsulfat ab, welches nach der Sulfatmethode weiter gereinigt wurde (s. Bd. I, S. 319).

Die Bestimmung des Thoriums im Thorit kann auch in derselben Weise ausgeführt werden, wie dieses beim Monazit z. B. von Benz (S. 101) angegeben wurde, jedoch mit dem Unterschiede, daß man das Mineral nicht durch Schmelzen mit Fluornatrium und Kaliumpyrosulfat, sondern durch bloßes Eindampfen mit Salzsäure aufschließt, die Kieselsäure in gewohnter Weise abscheidet und das Filtrat wie Bd. I, S. 152 beschrieben weiter behandelt. Da im Thorit meistens größere Mengen Metalle der H_2S-Gruppe vorhanden sind, so ist es zu empfehlen, diese durch Einleiten von H_2S zu entfernen und erst dann die Fällung der seltenen Erden mit Ammonoxalat aus der schwach sauren Lösung vorzunehmen.[1]

[1] Treadwell, Quantitative Analyse 1903, S. 359; s. auch Fußnote S. 101.

6. Zirkon.

Das Silikat der Zirkonerde heißt in seinem natürlichen Vorkommen „Zirkon“, früher auch Jargone und Hyazinth genannt. — $ZrSiO_4$ oder ZrO_2SiO_2 entsprechend 67,12% ZrO_2 und 32,88% SiO_2. Wie aus den Analysen der Tabelle ersichtlich, enthalten die Zirkone zwischen 60 und 70% ZrO_2.

Zirkon.

Spez. Gew.	Vorkommen	Zirkonerde %	Literatur
4,54 bis 4,62	Ceylon	70	Klaproth, Beitr. 1795, **1**, S. 203 bis 226.
4,48 bis 4,5	Circars, Ostindien	64,5	Klaproth, Beitr. 1810, **5**, S. 126 bis 130.
4,54	El Paso, Colorado	60,98	König, Am. Ph. Soc. Philad. 1877; **16**, 5, p. 18; Z. K. 1877, **1**, S. 432.
3,98	Oberlausitz	55,28—2,06 ThO_2, 3,47 Ytterit- und Spuren Ceriterden	Woitschach, Verhandl. d. naturf. Ges. zu Görlitz 1882, **17**, S. 141, Z. K. 1883, **7**, S. 87.
4,51	Nord-Carolina	63,42	Genth, Am. J. Sc. 1890 (3) **40**, p. 126; Z. K. 1892, **20**, S. 472.
4,69	Australien	67,31	Loczka s. Schmidt, Z. K. 1891, **19**, S. 57.

Säuren greifen dieses Mineral nicht an (Koenigswasser — Klaproth 1795, nicht rauchende Flußsäure — Berzelius 1825), selbst Schwefelsäure wirkt kaum auf das feine Pulver ein (Klaproth 1795 und Berzelius 1825), hierbei geht nur ein Teil Eisen in Lösung, so daß Auer v. Welsbach[1] vor dem Aufschließen mit Alkalien den feingepulverten Zirkon mit HCl auskochte.

Die Alkalicarbonate, Ätzalkalien und Kaliumbifluorid hingegen bewirken in der Hitze einen vollständigen Aufschluß.

Werden Zirkonkristalle den Dämpfen von Fluorwasserstoffsäure ausgesetzt, so zerfallen sie mehr oder minder vollständig

[1] Auer v. Welsbach, Amerik. Pat. 1888, Nr. 377,701.

und lassen sich im Eisenmörser leicht pulverisieren. Die Kristalle sind nämlich mit unzähligen feinen Sprüngen versehen, welche von einem durch Flußsäure leicht aufschließbaren Silikat ausgefüllt sind. Beim Auswaschen der, wie angegeben, gepulverten Masse mit Wasser und Salzsäure zeigt sich, daß Nordcarolinazirkon ca. 4, Uralzirkon ca. 5 % des Silikats enthält: die Waschwässer enthalten ersterenfalls Na, K, Si, Mg, Ca, Al, Fe, Zr (Ed. Linnemann 1885).

Wenn man fein gepulverten Zirkon mit seiner vierfachen Gewichtsmenge kohlensaurem Natrium vermischt und das Gemenge in einem entsprechenden Tiegel[1] (auch Graphittiegel sind hierzu verwendbar, Berthier 1833) schmilzt, so erhält man durch Behandeln der Schmelze mit Wasser eine Auflösung von kieselsaurem und kohlensaurem Natrium, in welcher Flocken von Eisenoxyd, zuweilen auch Manganoxyd usw. aufgeschwemmt werden, sobald man die Flüssigkeit umrührt. Auf dem Boden des Gefäßes bemerkt man dagegen eine bedeutende Menge eines schweren, weißen, sandartigen Pulvers, welches man leicht für unaufgeschlossenen Zirkon halten kann. Bei näherer Betrachtung findet man aber den Körper kristallisiert, welchen Berzelius (1825), Scheerer (1843), Hermann (1844, I), Hiortdahl (1866, I u. II), Knop[2] und Weibull für eine Verbindung von Zirkonerde mit Natrium, ältere Chemiker — Wöhler, Gibbs usw. — für eine solche von Kieselsäure, Zirkonerde und Natrium hielten (s. unten S. 112). Durch mehrmaliges Schlämmen erhält man den Bodensatz frei von den leicht suspendierenden Verunreinigungen und wäscht ihn außerdem auf einer Nutsche bezw. Filter aus. Jedoch darf dieser Prozeß nicht zu lange fortgesetzt werden, da sonst

[1] Bei Verarbeitung größerer Mengen Zirkonminerals ist die Wahl des Schmelztiegels wichtig. Platin- uud Silbertiegel, sowie Thongefäße lassen sich nicht anwenden. Zweckmäßig verwendet man Tiegel aus Kohle — duch Glühen von Kokspulver mit Zucker in eisernen Formen hergestellt. — Die Kohlentiegel werden in größere hessische Tiegel gesetzt und die Zwischenräume mit Kokspulver ausgefüllt. Die Zirkone werden im eisernen Mörser zerstoßen, gebeutelt und mit der entsprechenden Menge Natriumcarbonat im gut ziehenden Windofen erhitzt. Nach dem Erkalten pulverisiert man die Schmelze zusammen mit dem Kohlentiegel, der nicht unerhebliche Mengen derselben eingesogen enthält und digeriert mit viel Wasser, bis alles Natriumsilikat in Lösung gegangen ist.

[2] Knop, L. A. 1871, **159**, S. 52.

die Zirkonerde schwer löslich wird. Übergießt man den Rückstand[1] mit Salzsäure, so erhitzt sich die Masse unter starkem Aufschwellen und ohne Gasentwicklung. Fügt man nach einiger Zeit Wasser hinzu, so erhält man eine vollkommen klare Lösung, aus welcher man die Zirkonerde mit Ammoniak fällt (Scheerer 1843). Wells (1895) behandelte den Rückstand zuerst mit Salzsäure und hierauf mit Schwefelsäure, deren Überschuß er durch Abdampfen entfernte; Weibull löste mit zu gleichen Teilen verdünnter Schwefelsäure.

Um beim Aufschließen des Zirkons zugleich eine Trennung des Eisens zu bewirken, empfiehlt Berthier (1833) einen Teil des feingepulverten Minerals mit ein bis zwei Teilen kohlensaurem Natrium und $^1/_2$—1 Teil Schwefelblumen zu mischen. Man gibt das Gemisch in kleinen Mengen, sowie es zusammensinkt, in einen auf 50—60° erhitzten Kohlentiegel und erhält die Masse einige Zeit in teigigem Fluß. Auf diese Weise erhält man einen löchrigen, etwas kristallisierten fleischfarbigen Kuchen, der im Wasser grünlich wird. Man pulverisiert den Kuchen, zerteilt ihn in einer großen Menge kochenden Wassers und dekantiert. Die Lösung enthält Na_2S und eine merkliche Menge Eisen. Den Rückstand behandelt man mit wenig Salzsäure, welche alles Eisen (?) und wenig Zirkonerde auflöst. Aus der Lösung scheidet man die Zirkonerde durch ein Carbonat ab, welches nicht im Überschuß zugesetzt werden darf, da hierin diese Erde löslich ist. Die Schmelze mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Schwefel wurde später von Krüss und Kiesewetter[2] für solche Mineralien verwendet, worin man Germanium vermutete.[3]

Obgleich diese Methode bei einiger Sorgfalt wohl gelingt, so ist der Aufschluß mit Natriumcarbonat oder Ätznatron mehr zu empfehlen.

Auch durch Schmelzen mit 2,4 T. PbO oder mit Quarz und

---

[1] Chevreul (An. Chim. **13**, p. 245; Schweig. Jour. **29**, S. 144) formte aus dem kristallisierten Rückstand mit Hilfe von konzentrierter Salzsäure einen Teig und behandelte diesen mit konzentrierter Salzsäure, solange das Abfließende sich mit Schwefelammon noch färbte, wobei Zirkonoxychlorid ungelöst geblieben sein soll. Nach Berzelius geht jedoch ein Teil der Zirkonerde in Lösung (s. auch Berlin, J. pr. **58**, S. 147).

[2] Krüss und Kiesewetter, Ber. 1888, **21**, S. 131; das. **21**, 2, S. 2310—2320.

[3] s. Clemens Winkler, J. pr. (2) **34**, S. 177.

Marmor (1 T. Zirkon, 3,3 T. Quarz und 11,1 T. Marmor) im Kohlentiegel läßt sich Zirkon aufschließen, wobei vorhandenes Eisen reduziert und als Regulus abgesondert wird (Berthier (1833).

Da Salpeter beim Aufschließen in vielen Fällen, besonders bei Glimmer, der sich schwer pulvern läßt, sehr gute Dienste leistet, schloß Henneberg (1846) den Zirkon mit kohlensaurem Natrium unter Zusatz von ungefähr $^1/_8$ Salpeter auf.

Bailey (1889) setzte zu einem Gemisch von 100 g Soda mit 10 g Fluornatrium allmählich 25 g fein gepulverten Zirkon hinzu und erhitzte so lange, bis keine Kohlensäure entwich. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und filtriert, das Filtrat zur Trockne verdampft und mit sehr verdünnter Salzsäure aufgenommen. Das Verfahren mußte so oft wiederholt werden, bis der Rückstand in verdünnter Salzsäure vollständig löslich war, also keine Kieselsäure mehr vorhanden war.

Für analytische Zwecke empfiehlt Berzelius (1825) einen Zusatz von Ätznatron und zwar in folgender Anordnung:

Das geglühte und gewogene Zirkonpulver wird genau mit dem Dreifachen seines Gewichtes fein geriebenen kohlensauren Natrons vermischt und so in den Tiegel eingepackt, daß in der Mitte eine Vertiefung entsteht. Die Masse wird eine Viertelstunde lang geglüht, ohne daß sie ins Schmelzen kommt. Hierauf läßt man erkalten und legt in die Vertiefung einen Teil Natronhydrat, worauf der Tiegel langsam erhitzt wird, so daß das Ätznatron sich in die poröse Masse einsaugen und sein Wasser ohne Aufblähen und Spritzen abgeben kann. Hierauf hält man das Ganze eine halbe Stunde weißglühend. Nach dem Erkalten ist die Schmelze ungefärbt und der Platintiegel unangegriffen. Mit Salzsäure behandelt, eingedampft, mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet und so bedeckt zwei Stunden lang stehen gelassen, wird die Salzmasse in Wasser gelöst und filtriert.

Von einem Gramm geglühten Zirkonpulver erhielt Berzelius 0,398 g Kieselsäure. Aus der Flüssigkeit wurde durch Ammoniak 0,608 g Zirkonerde gefällt. Als die Kieselsäure mit Fluorwasserstoffsäure behandelt wurde, resultierten noch 0,068 g unzersetztes Zirkonpulver, welche von 1 g in Abrechnung gebracht wurden = 0,932 g Zirkonmineral). Die Flußsäurelösung gab nach dem Behandeln mit Schwefelsäure, Abdampfen, Aufnehmen mit Wasser und Fällen des Filtrats mit Ammoniak noch 0,045 g Zirkonerde;

folglich war das Gewicht der Kieselsäure 0,285 g, wozu noch fernere 0,027 g hinzukamen, als man die Zirkonerde mit Schwefelsäure abdampfte und mit Wasser aufnahm.

Demnach hatten 0,932 Zirkonmineral 0,312 g Kieselsäure und 0,626 g Zirkonerde ergeben (+ 0,006 g, worin selbstverständlich Eisen mitbestimmt worden ist).

Ausgewaschen wurde mit heißem Wasser und hält Berzelius die Differenz von 0,006 g für Alkali, welches sich mit der Zirkonerde verbunden haben soll, ist also derselben Meinung wie Scheerer (1843) und Hiortdahl (1866, I und II), s. S. 109.

Durch Kaliumcarbonat wird der Zirkon nicht vollständig aufgeschlossen (Klaproth 1755; Berzelius 1825). Trotzdem Chandler (1857) ein Gemisch von Kali- und Natriumcarbonat verwendete, war der Aufschluß dennoch unvollständig; offenbar eignet sich Kaliumcarbonat nur deshalb weniger zum Aufschluß, weil sein Schmelzpunkt bei 700° liegt, also eine höhere Temperatur zum Schmelzen verlangt als kohlensaures Natrium. Ist das Mineral fein genug gepulvert und die Temperatur genügend hoch, so gelingt auch der Aufschluß (Hauser priv. Mitt.). Sorby (1869) wollte bekanntlich ein neues Element Jargonium entdeckt haben, welches er aber bald als Zirkonerde erkannte, der etwas Uran beigemischt war; seine Erde hatte dieser Chemiker durch Aufschließen des Zirkons mittels Kaliumcarbonat erhalten; Franz (1870) hält auch den Aufschluß mit Kaliumcarbonat für ungeeignet, nach Berthier (1833) soll man Kalisalze überhaupt fern halten, da dieselben schwer lösliches Doppelsalz bilden. Setzt man feingepulvertes Zirkonmineral mit der vierfachen Menge Kaliumcarbonat eine Viertelstunde lebhafter Rotglut aus, so erhält man nach Ouvrard (1891) tafelförmige Kristalle von Kaliumsilicozirkonat $SiO_2 . ZrO_2 . K_2O$, Prismen, welche durch Flußsäure und Ammoniumbisulfat zersetzt werden. Beim längeren Schmelzen von Zirkonmineral mit Kaliumcarbonat bildet sich ebenso kristallisierte Zirkonerde, wie Levy und Bourgeois für Schmelzen von Zirkon und Soda gezeigt haben. Hiernach verhält sich Zirkonsilikat wie eine wahre Säure. Venable und Clarke (1896) setzten die Versuche von Hiortdahl und Ouvrard fort und fanden, daß beim Schmelzen von Natrium- und Kaliumcarbonat mit Zirkonerde nur geringe Mengen von Zirkonaten entstehen, bei K_2CO_3 noch weniger als bei Na_2CO_3.

Ätznatron schließt ebenfalls den Zirkon auf. Man schmilzt

das fein gepulverte Mineral mit der drei- bis vierfachen Menge (Berthier [1833] schmilzt 1 T. Zirkon und 2 T. NaOH zunächst im Silbertiegel und setzt die Schmelze hierauf in einem Kohlentiegel der Weißglühhitze aus) NaOH zusammen. Die Masse wird[1] in Salzsäure aufgelöst, die Lösung von dem unzersetzten Teil abfiltriert und zur Trockne verdampft, worauf, wenn man den Rückstand zuerst mit Salzsäure durchfeuchtet und dann mit Wasser aufgelöst hat, die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Aus der filtrierten Lösung kann man zuvor die Zirkonerde als Chlorid kristallisieren und hierauf dieselbe mit Ammoniak fällen. Kali- und Natronlauge sind hierzu weniger geeignet, da der Niederschlag stets Alkali enthalten soll (Klaproth 1795, 1802, 1807, 1810; Dubois und Silveira[2] 1820; Berzelius 1825; Hermann 1844, I; Meliss 1870).

Linnemann (1885) will durch einen Zusatz von Fluornatrium mit Ätznatron sehr gute Resultate erzielt haben. Man schmilzt 25 g Zirkonpulver mit 100 g Natronhydrat und 10 g reinem Fluornatrium in einem 200 ccm fassenden Silbertiegel (70 mm hoch und oben 75 mm weit) über einem Bunsenbrenner, wobei man zu achten hat, daß die Masse nicht übersteigt. Nach 10—15 Minuten ist die Hauptreaktion vorüber, nach einer weiteren halben Stunde wird die noch dünnflüssige rotglühende Masse ausgegossen und nach dem Erkalten mit heißem Wasser extrahiert; Natriumsilikat und Fluorid gehen in Lösung. Im Maximum blieben 1,5% Zirkon bei dieser Behandlung unaufgeschlossen.

Da man hierbei ziemlich hohe Temperaturen anzuwenden hat, ist es vorzuziehen, Nickel- oder Eisentiegel zu verwenden (Hauser, priv. Mitt.).

Marignac (1860, 1861) und Venable (1892, 1898) kochten zuvor das Mineralpulver mit Salzsäure, wodurch der größte Teil Zinn gelöst werden soll; Venable schloß hierauf mit Ätznatron

[1] Berthier (1833) hält es für wichtig, die Schmelze in einer großen Menge kalten Wassers zu lösen, absetzen zu lassen und den Rückstand auszuwaschen. Auf diese Weise wird der größte Teil der Kieselsäure abgeschieden. Wesentlich soll es sein, kalt zu operieren, weil nach Erwärmung der ausgewaschene Niederschlag nur noch unvollständig in Säuren löslich und die Flüssigkeit durch Trübung nur sehr langsam zu filtrieren ist. Man digeriert den ausgewaschenen Rückstand kalt mit verdünnter Salzsäure, wobei ziemlich alles gelöst wird. Hierauf wird die Flüssigkeit zur vollständigen Entfernung der Kieselsäure eingeengt.

[2] Dubois und Silveira, An. Chim. **14**, p. 111.

und etwas Fluornatrium auf. Nickeltiegel sollen hierzu sehr gut geeignet sein.

Nachdem Potyka[1] versucht hatte, den Zirkon mit saurem flußsaurem Ammon zu behandeln, schloß Marignac (1860 und 1861) denselben mit saurem flußsaurem Kali auf und arbeitete gleichzeitig eine Methode zur Reinigung der Zirkonerde aus, die auf der guten Kristallisierbarkeit des Kaliumdoppelfluorids dieser Erde beruht.

Das pulverisierte und zuvor mit Salzsäure ausgekochte Mineral wurde mit der zwei bis dreifachen Menge $KHFl_2$ geschmolzen.[2] In der leicht schmelzenden Masse war nach 15 Minuten die Zersetzung beendet. Die zerkleinerte Masse kochte man mit flußsäurehaltigem Wasser aus, ohne Kieselfluorkalium zu lösen. Nach Bailey (1886) hinterbleibt außerdem eine gewisse Menge Eisen und Strontium. Da sich Kaliumzirkonfluorid leicht in heißem Wasser löst, schied es sich beim Erkalten fast vollständig aus. Durch Abrauchen der Doppelfluoride und des Kaliumsiliciumfluorids mit Schwefelsäure führte Hiortdahl (1866, I) den Rückstand in Sulfate über, die er in Wasser löste und durch Umkristallisieren reinigte. Während Hornberger (1876) diese Methode zum Aufschließen des Zirkons empfiehlt, hält Franz (1870) diejenige mit Kaliumbisulfat für vorteilhafter, besonders dann, wenn es sich um Verarbeitung größerer Mineralmengen handelt. Nach dem wiederholten Auswaschen der fein gepulverten Schmelze mit kochendem Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt war, blieb ein Rückstand, der in kleinen Portionen in schmelzendes Ätznatron eingetragen wurde. Die Schmelze mit kaltem Wasser extrahiert und die rückständige Zirkonerde mit heißer konzentrierter Schwefelsäure gelöst, hierauf mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak gefällt, lieferte Franz das Material für seine Untersuchungen.

Die bekannte Darstellungsmethode der wasserfreien Chloride durch gleichzeitige Einwirkung von Kohle undChlorgas auf Zirkonerde in der Glühhitze würde sich, wie Wöhler (1841) vorschlägt, wohl als Aufschließverfahren für Zirkonmineralien verwenden lassen,

---

[1] Potyka, J. 1859, S. 677.

[2] Nach Traube (Jahrb. Min. 10, Beilageband, S. 470) ist fein pulverisierter Zirkon durch selbständiges Schmelzen mit Kaliumbifluorid auf dem Bunsenbrenner aufschließbar.

wenn das so erhaltene Chlorid rein wäre. Dieses ist jedoch nicht der Fall; das in den Zirkonen enthaltene Eisen sublimiert als Chlorid gleichzeitig mit und verunreinigt das Zirkonchlorid (Hermann 1844 I, Hornberger 1876).

Zum Schluß sei darauf aufmerksam gemacht, daß beim direkten Behandeln der Schmelzen mit Schwefelsäure bei Anwendung von Natriumsalzen die leicht lösliche Natriumdoppelverbindung der Zirkonerde, bei Anwendung von Kaliumsalzen das schwer lösliche Kaliumdoppelsulfat entsteht (s. Bd. I, S. 397).

Wo die nötigen Energiequellen vorhanden sind, kann man auch nach Troost (1893) den Zirkon mit Hilfe der Temperatur des elektrischen Lichtbogens aufschließen. (30—35 Amp. und 70 Volt.) Zu diesem Zweck mischt man das Zirkonpulver mit überschüssigem Kohlenstoff und formt daraus Pillen oder Zylinder, die man in einer Kohlensäureatmosphäre in üblicher Weise dem elektrischen Strom aussetzt (s. S. 95). Hierbei verflüchtigt sich die Kieselsäure, während dieses ohne Kohle nur sehr langsam erfolgt.

Moissan und Lengfeld (1896) erhitzen das Gemisch von Kohle und Zirkon bei 1000 Amp. und 40 Volt während zehn Minuten. Das rückständige Zirkoncarbid enthält nur wenig Silicium und wird in der Atmosphäre von Chlor bei Rotglut erhitzt, worauf die gebildeten Chloride in Wasser gelöst, das Chlorid kristallisiert und hieraus mittels Ammoniak das Hydroxyd abgeschieden wird.

7. Eudialyt.

Ein anderes Zirkonerde enthaltendes Mineral (bis 15 %) ist der Eudialyt, welcher ein Silikat von Zirkonerde vorstellt und außerdem Chlor, Kalk, Eisen und Alkalien enthält, manchmal geringe Mengen Cerit- und Ytteriterden.

Aus dem reinen sowie unreinen Eudialyt kann man fast die gesamte Zirkonerde bequem gewinnen. Man erhitzt wallnußgroße Stücke bis zur Rotglut, pulvert fein und rührt mit Salzsäure an, wobei die Kieselsäure gelatiniert. Bis zur Trockne eingedampft und mit Wasser aufgenommen bleibt beim Kochen die Kieselsäure zurück, welche man abfiltriert. Der Rückstand enthält jedoch noch $^1/_3$ Zirkonerde und wird mit Schwefelsäure zu einem Brei angerührt. Nachdem das Ganze mehrere Stunden gestanden hat, verdünnt man mit Wasser, wobei auch der Rest von Zirkonerde in Lösung geht. Aus den vereinigten Filtraten

fällt man die Erden mit Ammoniak, wäscht den Niederschlag gut aus und reinigt die Erden nach einem bekannten Verfahren, wie z. B. Wasserstoffsuperoxyd oder Thiosulfat, wie dieses Rördam (1889) tat. Will man das Chlor bei der Analyse bestimmen, so hat man natürlich Salzsäure zu vermeiden und wählt hierfür Salpetersäure (Rammelsberg 1844). Svanberg (1845) bediente sich des Koenigswassers zum Aufschließen, Rördam (1889), wie oben angegeben, der Salzsäure.

Eudialyt.

Spez. Gew.	Vorkommen	Zirkonerde %	Literatur
3,83	Grönland	11,0	Gruner, Gilb. An. 1803, **13**, S. 497.
	"	11,58	Pfaff, Schweig. Jour. 1820, **29**, S. 1.
	"	16,88	Rammelsberg, Pg. A. 1844, **63**, S. 145.
	"	15,44	das.
	"	15,60	das.
3,01	Norwegen	14,22 u. 3,6 Ceriterden	Damour, C. r. 1856, **43**, p. 1197; Phil. Mag. 1857, **13**, S. 391.
2,93	Grönland	14,12 u. 2,5 Ceriterden	Rammelsberg, Zeitsch. d. Deutschen geolog. Gesellsch. 1886, **38**, S. 479; Z. K. 1888, **13**, S. 636—640.
2,91	Brevig	15,17 u. 4,07 Ceriterden	das.
2,91	"	16,10 u. 3,38 Ceriterden	das.
3,104	Skudesundskjär bei Barkevik	12,51 u. 4,8 Cerit-, sowie 0,32 Yttererden	Cleve, Z. K. 1890, **16**, S. 504.
2,81	Magnet Cove, Arkansas	11,45—11,62	Genth, Am. J. Sc. 1891, (3) **41**, p. 397; Z. K. 1894, **22**, S. 411.

8. Xenotim-Ytterspat.

Während Monazit der Hauptmenge nach ein Phosphat der Ceriterden ist, stellt Xenotim ein Phosphat der Yttererden vor, welchen jedoch wechselnde Mengen Ceriterden, zuweilen auch Thorium und Uran untermischt sind.

Xenotim.

Spez. Gew.	Vorkommen	Cerit-erden	Ytterit-erden	Thor-erde	Zirkon-erde	Literatur
	Clarksville Georgia	11,36	55,77	—	—	Smith, Am. J. Sc. 1854, (2) **18**, p. 377.
	Hitteröë	7,98	60,25	—	—	Zschau, Jahrb. Min. 1855, S. 513.
4,49	Hvalö	1,22	56,38	3,33	0,76	Blomstrand, Geol. Fören. Förhdl. 1887, **9**, p. 185; Z. K. 1889, **15**, S. 102.
4,62	s cheeren	0,32	62,63	0,49	—	ders., s. Z. K. 1890, **16**, S. 68.
4,68	Nord-Carolina	0,93	56,81	Spuren	1,95	Eakins, s. Hidden, Am. J. Sc. 1893, (3) **46**, S. 254; Z. K. 1896, **25**, S. 109.
4,46	„	0,77	55,43	„	2,19	das.

Aus diesem Grunde gilt für das Aufschließen dieses Minerals dasselbe, was über Monazit angegeben ist (Blomstrand 1887 — mit Schwefelsäure; Pettersson 1893).

Postius (1902) schloß größere Mengen dieses Minerals auf und empfahl für diesen Zweck Ammoniumbisulfat.

In einem entsprechend großen eisernen Topf erhitzt man schwefelsaures Ammon mit der berechneten Menge Schwefelsäure (zur Bildung sauren Salzes) und trägt in die heiße flüssige Masse das sehr fein gepulverte Mineral in kleinen Portionen ein. Die bräunlichgraue Masse schäumt bei beginnender Reaktion stark auf und färbt sich allmählich grünlichgrau. Hat man alles Material eingetragen, so hält man das Ganze noch etwa 1—2 Stunden unter öfterem Umrühren im Sieden und läßt dann erkalten. Die erkaltete Masse, welche grünlichweiß aussieht, weicht man mit kaltem Wasser unter Zusatz von Salzsäure auf, gießt alles in einen Stutzen und läßt absitzen. Nach einiger Zeit dekantiert man und konzentriert. Das durch Eisen gelb gefärbte Filtrat wird mit Oxalsäure aus saurer Lösung gefällt. 2 kg lieferten auf diese Art nach dem Verglühen der Oxalate etwa 400 g eines hellgelben Oxydes.

9. Samarskit, Fergusonit, Euxenit, Äschynit, Yttrotitanit, Yttrotantalit, Sipylit usw.

Diejenigen Mineralien, welche Titanate, Niobate oder Tantalate der seltenen Erden vorstellen, behandelt man beim Aufschließen[1] wie die wahren Columbite bezw. Tantalite mit Kaliumbisulfat oder Flußsäure.

Ein Teil der gepulverten Mineralien wird mit 6 Teilen Kaliumbisulfat geschmolzen, wozu für einige Zeit ein sorgfältiges Erhitzen bis zur Rotglut erforderlich ist. Gibbs empfahl für genannten Zweck das Kaliumbifluorid und Urbain (1900) hielt es für praktischer, den Äschynit mit konzentrierter Schwefelsäure aufzuschließen, welches Mineral Hermann (1844, II) mit der sechsfachen Menge Natriumbisulfat und zweimal mit dem achtfachen Kaliumbisulfat behandelt hatte.

Euxenit.

Spez. Gew.	Vorkommen	Ceriterden	Ytteriterden	Literatur
4,60	Jölster, Norwegen	3,14	25,09	Scheerer, Pg. A. 1840, **50**, S. 149; B. J. 1842, **21**, S. 179.
4,89	Arendal	2,31	29,35	Forbes, J. pr. 1856, **66**, S. 444; das. **69**, S. 353.
4,96	"	—	34,58 u. 6,28 ThO_2	Chydenius, Bull. chim. 1866, (2) **6**, p. 433.
4,98	"	3,17	30,88	Rammelsberg, Mb. B. 1871; s. auch Pg. A. 1873, **150**, S. 209.
5,06	Lindesnäs	3,50	21,90	das.
4,83	Nord-Carolina	5,4	13,46	Seamon, Ch. N. 1882, **46**, p. 205 bis 206.
4,5	Süd-Afrika	4,32	17,11 u. 0,61 ThO_2	Prior, Z. K. 1900, **32**, S. 279.
	Arendal	35,34 (zusammen); ThO_2 1,30		Hofmann und Prandtl, Ber. 1901, **34**, S. 1064—1069.
	Brevig	21,90 (zusammen); ThO_2 1,97		das.

[1] Vermutet man in den einzelnen Mineralien, wie z. B. im Euxenit, Germanium, so hat man zuvor mit der vierfachen Menge eines Gemisches von Schwefelblumen und Soda zu schmelzen und die Schmelze mit Wasser

Euxenit schloß Nilson (1880) mit der vierfachen Menge Kaliumbisulfat auf, was selbst bei Verarbeitung größerer Mengen (zu je 400 g) ohne Schwierigkeiten gelang; aus 9,25 kg extrahierte er 2,5 kg rohe Erden. Erdmann[1] fand im Euxenit von Ladoga Stickstoff.

Nach Cleve und Höglund[2] enthält das Erdgemisch des Euxenits 39,55 % Erbinerde.

Die Kaliumbisulfatschmelzen müssen gepulvert und mit Wasser extrahiert werden. Da die Metallsäuren sich schlecht filtrieren lassen, empfiehlt es sich, die Suspension einige Tage der Ruhe zu überlassen und dann zu dekantieren. Aus der Lösung fällt man die Erden mit Ammoniak und wäscht die Hydroxyde gut aus. Nach dem Lösen derselben in Salpetersäure kocht man andauernd. Die dabei niederfallenden Metallsäuren entfernt man wiederum durch Dekantieren und fällt aus der resultierenden Lösung die Erden mit Oxalsäure. Die verglühten Oxalate enthalten noch Kaliumcarbonat, welches man durch Kochen mit Wasser entfernt (vgl. Kaliumdoppelsulfatmethode Bd. I, S. 415).

Das Aufschließen mit Schwefelsäure, wie es von Urbain (1900) am Äschynit vorgenommen wurde und im Gegensatz zu dem steht, was andere Forscher darüber geschrieben haben, liefert nur gute Resultate bei der Gewinnung seltener Erden; gleichzeitig hat man auch nicht mit so großen Aufschlußmengen zu rechnen, die durch das Mehrfache des Kaliumbisulfats bedingt werden.

Das fein gepulverte Mineral wird mit Wasser angefeuchtet und hierauf in üblicher Weise mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Nach dem Vertreiben der überschüssigen Säure wird die Masse fest, so daß man sie vor der Extraktion mit Wasser pulvern und abermals der Rotglut aussetzen muß, bis die Entwicklung der Säuredämpfe aufgehört hat. Man trägt die er-

---

auszulaugen. Hierauf wird der Rückstand mit Pyrosulfat oder Flußsäure behandelt (s. Kiesewetter und Krüss 1888, Ber. **21**, 2, S. 2310—2320; ferner Ber. **21**, 1, S. 131 und Clemens Winkler, J. pr. (2) **34**, S. 177), Yttrotitanit oder Keilhauit wurde von Krüss und Kiesewetter (a. a. O.) zuerst mit der Schwefel-Sodamischung geschmolzen und hierauf mit Pyrosulfat (s. auch Erdmann, Ber. 1896, **29**, 2, S. 1711); ferner vgl. Penfield, Amer. Scient. (3) **46**, p. 107; Lecoq de Boisbaudran, C. r. **102**, p. 1291.

[1] Erdmann, Ber. 1896, **29**, 2, S. 1710.

[2] Cleve und Höglund, Ber. 1873, **6**, S. 1467—1468.

Äschynit.

Spez. Gew.	Vorkommen	Cerit-erden	Ytterit-erden	Thor-erde	Zirkon-erde	Literatur
	Miask	5,0	11,5	—	14,14	Berzelius, Pg. A. 1825, 3, S. 205.
	„	15,0	—	—	20,0	Hartwall, B. J. 1830, 9, S. 195.
	„	7,24	9,35	—	17,52	Hermann, J. pr. 1844, 31, S. 89.
	„	26,72	4,62	—	17,58	das., J. pr. 1846, **38**, S. 316.
4,9 bis 5,23	„	15,96	5,30	22,91	—	das., J. pr. 1865, **95**, S. 128.
5,23	„	24,09	1,12	15,72	—	Marignac, J. pr. 1867, **102**, S. 452.

kaltete pulverisierte Masse in kleinen Portionen in Wasser ein und läßt einige Zeit die Mischung absitzen (s. Bd. I, S. 315). Sonst ist die Behandlung wie oben beim Kaliumbisulfat.

Marignac (s. unten) schloß den Äschynit mit Kaliumbifluorid auf, Hermann (1844, II) mit Natriumbisulfat.

G. Rose (1839) nannte bekanntlich den Samarskit Uranotantal (Hermann[1] fand darin Yttererden und nannte ihn Yttroilmenit) und ist als der Entdecker dieses Minerals anzusehen; er schloß es mit der fünffachen Menge Kaliumcarbonat auf, nachdem er sich von der Unvollständigkeit des Aufschlusses mittels Salzsäure überzeugt hatte. Kaliumbisulfat lieferte auch befriedigende Resultate.[2] Roscoe (1882) sowie Smith (1883) entscheiden sich aber für die Flußsäure, deren Anwendung der letztere Forscher zu einer generellen Methode für alle Metallsäure enthaltenden Mineralien ausarbeitete. Delafontaine (1897) bediente sich derselben beim Fergusonit.

Roscoe (1882) verfuhr beim Samarskit z. B. wie folgt:

Etwa 1500 g gepulverten Minerals wurden, in Portionen von je 100 g, in einer Platinschale mit $^1/_4$ Liter käuflicher, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Flußsäure behandelt. Nachdem das die Zersetzung begleitende Aufschäumen aufgehört hatte,

[1] Hermann, J. pr. **38**, S. 119.

[2] S. auch H. Rose 1863; Delafontaine, C. r. 1878, **87**, S. 633.

Samarskit.

Vorkommen	Cerit-erden	Ytterit-erden	Thor-erde	Zirkon-erde	Literatur
Miask	3,21	12,61	6,05	4,35	Finkener und H. Rose, Pg. A. 1863, **118**, S. 505.
Ilmensee	2,48	21,03	2,83	—	Hermann, J. pr. 1865, **95**, S. 114.
Miask	4,33	12,62	—	—	Rammelsberg, Mb. B. 1878, S. 656; Z. K. 1879, **3**, S. 102.
Nord-Carolina	4,25	14,45	—	—	Allen, s. Smith, Am. J. Sc. (3) **13**, p. 559; Z. K. 1877, **1**, S. 500.
„	4,24	14,49	—	—	Smith, s. oben.
„	2,37	16,90	—	—	Rammelsberg, Mb. B., 1878, S. 656; Wied. An. 1877, **2**, S. 633 u. 664; Z. K. 1879, **3**, S. 102.
Canada	4,78	14,34	—	—	Hoffmann, Am. J. Sc. 1882, (3) **24**, p. 475; Z. K. 1884, **9**, S. 85.
Colorado	2,61	16,66	3,60	2,60	Hillebrand, Z. K. 1891, **19**, S. 638.
Ural	1,18	21,20	1,73	1,20	v. Chroustschoff, Russ. min. Ges. 1894, **31**, S. 412—417; Z. K. 1896, **26**, S. 335.

s Ganze zum Kochen gebracht und nach allmählichem
n von 100 g des Minerals die überschüssige Flußsäure
itzen so weit als möglich entfernt. Die Metallsäuren,
Lösung gegangen waren, wurden von dem grünlichen
g durch Dekantieren getrennt, der letztere zunächst
ien und nach dem Trocknen mit einem Überschuß
elsäure eingedampft. Nach Auflösen der Sulfate
15) in Wasser wurde das Uran durch Versetzen mit
und Kochen oxydiert, hierauf aus der Lösung die
nmonoxalat gefällt.

Für die Analyse wird von Smith (1883) empfohlen:

5 g des fein gepulverten Minerals (Samarskit) werden b
150° C. getrocknet abgewogen und in eine kleine Platinscha
gebracht, welche ca. 50 ccm faßt; das Pulver wird mit 5—6 cc
Wasser befeuchtet, und hierauf gibt man 8—10 ccm konzentrier
Flußsäure hinzu, und zwar in zwei Portionen, die zweite dav
erst nach einiger Zeit. Nach dem Umrühren mit einem Plati
spatel beginnt in wenigen Minuten eine lebhafte Reaktion, d
ganze Masse wird heiß und in 5—10 Minuten ist der Aufschlu
beendet, ohne jede äußere Erwärmung. War das Mineralpulve
sehr fein, so ist der Aufschluß ebenso schnell beendet, wie be
Kalkspat durch Übergießen mit Salzsäure.

Befinden sich in der Masse keine schwarzen Partikel, so is
der Aufschluß als beendet zu betrachten. Hierauf wird die Platin
schale auf dem Wasserbade zum größten Teil abgedampft.

Auf diese Weise erhält man eine Lösung, in welcher sic
die Metallsäuren, Eisen und Mangan befinden, während im Nieder
schlag Erden, Uran usw. Selbstverständlich befinden sich noc
Spuren Eisen in der Fällung, ebenso wie Erden in der Flüssigkei
jedoch sind diese Bestandteile leicht im Gange der Analyse zu trenne
und in Abzug zu bringen, sie sollen höchstens 1% betragen.

Zum Inhalt der Platinschale (abgedampft) gibt man 30 cc
Wasser, erwärmt und filtriert (Gummi- oder Silbertrichter), wa
sehr schnell von statten geht. Der Niederschlag wird mit heiße
Wasser gut ausgewaschen, zum Schluß werden einige Tropfe
Flußsäure dem Waschwasser zugesetzt, um ein trübes Durch
laufen zu verhüten. Filtrieren und Auswaschen sind in 15 bi
20 Minuten beendet.

Betreffs des analytischen Ganges sei auf das entsprechend
Kapitel (S. 134) verwiesen.

Über die im Fergusonit vorkommenden seltenen Erde
und Säuren besitzen wir nur von Krüss und Nilson (188
S. 1676) Angaben. Zum ersten Male verarbeiteten diese Chemike
größere Mengen (3,5 kg) dieses seltenen Materials.

Das Mineralpulver wurde durch Schmelzen mit der vie
fachen Gewichtsmenge Kaliumpyrosulfat in einer großen Plati
schale aufgeschlossen, in welcher 400 g Fergusonit auf einm
zersetzt werden konnten. Aufs feinste zerstoßen, wurde d
Schmelze dann in großen Glaszylindern mit kaltem Wasser au
gelaugt und dekantiert, bis Ammoniak keinen Niederschlag i

Fergusonit.

pez. Gew.	Vorkommen	Cerit-erden	Ytterit-erden	Thor-erde	Zirkon-erde	Literatur
5,24	Grönland	4,68	41,91	—	3,02	Hartwell, K. Vet. Akd. Hdl. 1828, p. 167; Pg. A. 1829, **16**, (2) S. 479.
5,6	„	3,05	38,61	—	6,93	Rose (Weber), Pg. A. 1859, **107**, S. 591; das. **118**, S. 511.
	„	7,63	34,68	—	—	Rammelsberg, Mb. B. 1871; s. auch Pg. A. 1873, **150**, S. 205.
	Norwegen	0,77	37,15	3,44	4,02	Hermann, J. pr. 1869, **107**, S. 134.
4,7	„	13,87	31,09	—	—	Ramsay und Travers, Proc. Lond. 1897, **62**, p. 325—329; Jahrb. Min. 1899, **2**, S. 29.
4,9	Ytterby	—	39,80	—	—	Nordenskiöld, Pg. A. **111**, S. 285; aus den Verhandl. d. schwed. Akad. 1860.
5,56	„	7,80	30,45	—	—	Rammelsberg, Ber. 1870, **3**, S. 948.
5,87	Nord-Carolina	—	47,01	—	—	Smith, s. Hidden, Z. K. 1881, **5**, S. 510; aus Am. J. Sc. 1880, (3) **20**, p. 510.
5,6	„	4,15	37,21	—	—	Seamon, Am. J. Sc. 1882, (3) **24**, p. 372; Ch. N. **46**, S. 205; Z. K. 1884, **9**, S. 80 u. 628.
5,67	Texas	—	45,71	3,38	—	Hidden, Am. J. Sc. 1889, (3) **38**, p. 477; Z. K. 1891, **19**, S. 92—93.

Waschwasser hervorrief. Der unlösliche Rückstand enthielt die Hauptquantität der im Minerale vorhandenen Metallsäuren. Die Lösung wurde mit überschüssigem Ammoniak gefällt, die ent-

standenen Hydrate auf Leinwandtüchern mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser keine merkbare alkalische Reaktion zeigte. Dann löste man dieselben in Salpetersäure und kochte die gewonnene Lösung mehrere Tage in großen Porzellanschalen unter Ersatz des verdampften Wassers. Dadurch entstand ein Niederschlag, der den größten Teil der mit in Lösung gegangenen Metallsäuren enthielt. Man filtrierte denselben ab, wusch mit Wasser aus, vereinigte diese Säuren mit den zuerst gewonnenen Metallsäuren und hatte somit die basischen und sauren Bestandteile des Fergusonits durch diese Operation getrennt. 2 kg Arendalfergusonit lieferten 575 g, 1,5 kg Fergusonit von Ytterby 315 g Erden.

Yttrotitanit[1], oder Keilhauit genannt, schlossen Krüss und Kiesewetter[2] mit Bisulfat — der vierfachen Menge — auf.

Yttrotantalit.

Spez. Gew.	Vorkommen	Cerit-erden	Ytterit-erden	Literatur
5,4	Miask	1,5[3]	19,74	Hermann, J. pr. 1844, **33**, S. 87; B. J. 1846, **25**, S. 377.
5,67	Ytterby	—	21,25	H. Rose (v. Peretz), Pg. A. 1847, **72**, S. 158.
5,46	"	—	18,64	Chandler, J. pr. 1865, **95**, S. 115.
5,4 bis 5,9	"	—	19,56	Nordenskiöld, Pg. A. 1860, **111**, S. 280; J. pr. **81**, S. 193.
	"	1,85	25,52	Potyka, J. pr. 1865, **95**, S. 115.
	"	2,22	17,23	Rammelsberg, Mb. B. 1872.
	"	—	38,26	das.
	"	1,79	38,04	das.
	"	2,37	18,39	Rammelsberg, Pg. A. 1873, **150**, S. 202.
	Kårarfvet	—	30,43	Chydenius, Pg. A. 1860, **111**, S. 284.

[1] Enthält nach Erdmann ca. 10% Yttererden und 0,5% Ceriterden; Rammelsberg gibt ca. 6% Yttererden an. Pg. A. **63**, S. 459—462; B. J. 1846, **25**, S. 328; Pg. A. **106**, S. 296.

[2] Krüss und Kiesewetter, Ber. 1888, **21**, 2, S. 2310—2320.

[3] Mit Zirkonerde gemeinsam bestimmt.

Unter dem Namen Sipylit hat Mallet[1] ein neues Niobat beschrieben, welches Brown analysierte und darin ca. 28% Erden bestimmte, wovon 27% Erbiumoxyd und 1% Yttriumoxyd sein sollten. Delafontaine[2] untersuchte ebenfalls dieses Mineral und fand darin viele Erden und in neuester Zeit konstatierte man darin sogar Helium, so daß man es zur Gewinnung dieses Gases ebenso wie den Clevëit verwenden kann, durch Glühen des fein gepulverten Minerals entweicht dieses Gas. Postius[3] schloß dasselbe mit Ammoniumbisulfat auf, wie dieses beim Xenotim beschrieben worden ist. 1 kg lieferte etwa 100,0 g dunkelgelb gefärbtes Oxyd, dessen Äquivalentgewicht gegen 62 [$\ddot{\mathrm{R}} = 186$] betrug: ein Beweis, daß Thorium vorhanden war. Praseodym ist im Sipylit mehr vorhanden als Neodym, bei anderen Mineralien ist es bekanntlich umgekehrt; Cer war nicht zugegen. 1 kg Sipylit enthielt approximativ 1,8—2 Liter Helium.

Der Clevëit schließt ebenfalls Helium ein und enthält nach Lindström[4] 2,95% Ceriterden, 10% Ytteriterden und 4,6% Thorde neben Ur, Pb, Fe, Ca, Mg usw.

Die Literatur über die in verschiedenen Mineralien, besonders Clevëit, eingeschlossenen Gase (hauptsächlich Helium) ist ziemlich umfangreich und sei an dieser Stelle genannt.

1895. Cleve, P. T., Über die Gegenwart des Heliums im Clevëit; C. r. 1895, **120**, p. 834; Wied. An. Beibl. 1895, **19**, S. 568.

1895. Crookes, W., Separatabdr. ohne Titelangabe 1895; Wied. An. Beibl. 1895, **19**, S. 883—884. Heliumspektrum verschiedener Mineralien.

1895. — Über das Spektrum des Gases aus Clevëit; Ch. N. 1895, **71**, S. 151; Wied. An. Beibl. 1895, **19**, S. 634; Proc. Lond. 1898, **63**, p. 408—411.

1895. Deslandres, H., Über die Vergleichung des Spektrums des Gases aus Clevëit und der Sonnenatmosphäre; C. r. 1895, **120**, p. 1112 bis 1114; Wied. An. Beibl. 1895, **19**, S. 568.

1895. — Entdeckung einer dritten permanenten Strahlung der Sonnenatmosphäre im Gase des Clevëits und Yttrotantalits; C. r. 1895, **120**, p. 1331—1333; Wied. An. Beibl. 1895, **19**, S. 693.

1895. Huggins, W., Heliumspektrum des Clevëits und der Sonne; Ch. N. 1895, **71**, p. 283; Wied. An. Beibl. 1895, **19**, S. 283.

1895. A. de Forest Palmer jr., Heliumlinien; Am. J. Sc. 1895, **50**, p. 357 bis 359; kurz ref. Wied. An. Beibl. 1896, **20**, S. 197.

---

[1] Brown, Am. J. Sc. (3) **14**, p. 397; Z. K. 1878, **2**, S. 193. Hiernach enthält der Sipylit 9,35% Ceriterden, 27,49% Ytteriterden, 2,09% Zirkonerde; das spez. Gewicht betrug 4,89.

[2] Delafontaine, C. r. 1878, **87**, p. 933—934; C. C. 1879, S. 65—66.

[3] Postius, Dis., Polytechnikum München 1902, S. 9.

[4] Lindström, Z. K. 1879, **3**, S. 201—202.

1895. Ramsay, W., Helium aus Cleveït; Ch. N. 1895, **71**, p. 151; P[illegible] Lond. 1895, **58**, p. 65—67 u. 81—89; Wied. An. Beibl. 1895, [illegible] S. 634.
1895. Runge, C., Ch. N. 1895, **71**. S. 283; Wied. An. Beibl. 1895, [illegible] S. 634—635.
1895. — und F. Paschen, Sb. B. 1895, S. 639—643; Wied. An. Be[illegible] 1895, **19**, S. 884—885; Sb. B. 1895, S. 759—763; Wied. An. Be[illegible] 1895, **19**, S. 885—886. Spektrum aus Cleveït.
1895. Rydberg, J. R., Die neuen Grundstoffe des Cleveïts; Wied. A[illegible] **58**, S. 674.
1895. s. auch L. Palmieri, Napoli Rend. 1895, (3) **3**, p. 121—122, kurz r[illegible] Wied. An. Beibl. 1896, **20**, S. 531. Prioritätsreklamation betreffs [illegible] ($\lambda = 5875$), s. ferner Napoli Rend. 1882, **20**, p. 233.
1896. Crookes, W., Heliumspektrum; Z. an. 1896, **11**, S. 6—13; Wie[illegible] An. Beibl. 1896, **20**, S. 275.
1896. Hartley, W. N., Ch. N. 1896, **74**, S. 209; Wied. An. Beibl. 18[illegible] **21**, S. 632—633, kurz ref.
1896. Lockyer, S. Normann, Über die unbekannten Linien in den Spe[illegible] tren mancher Mineralien — Bröggerit, Eliasit, Samarskit, Uran[illegible] Euxenit usw.; Proc. Lond. 1896, **60**, p. 133—140; Wied. A[illegible] Beibl. 1897, **21**, S. 129—130, kurz ref.
1896. Runge, C., und F. Paschen, Über Crookes Spektrum d. Helium[illegible] Nature 1896, **53**, p. 245; Wied. An. Beibl. 1897, **21**, S. 633, kurz re[illegible]
1897. Ames, J. S., und W. S. Humphreys, Heliumspektrum; Astrophy[illegible] Jour. 1897, **5**, S. 97—98; Wied. An. Beibl. 1897, **21**, S. 514.
1898. W. Ramsay und Travers, Proc. Lond. **62**, p. 316—324, 325—32[illegible] Jahrb. Min. 1898, **1**, S. 443; Z. K. 1899, **31**, S. 283. Ferguson[illegible] ein endothermisches Mineral. Unter Erhitzen im Vacuum werde[illegible] entbunden: Helium 75,5, Wasserstoff 5,47, Kohlensäure 18,1[illegible] Stikstoff 1,88%; durch weiteres Erhitzen mit Kaliumpyrosulfa[illegible] Helium 60,3, Stickstoff 7,3, Sauerstoff 32,4%.
1902. Norman Collie, J., Notiz über den Einfluß des Quecksilberdampf[illegible] auf das Heliumspektrum; Proc. Lond. 1902, p. 25—27; Wied. A[illegible] Beibl. 1903, **27**, S. 634.
ev. zu vergleichen: Lockyer, N., C. r. 1895, **120**, p. 1103—110[illegible] Wied. An. Beibl. 1895, **19**, S. 566—567.

Loranskit[1] schließt man am besten mit Kaliumbifluorid au[illegible] schwerer mit Pyrosulfat (Nikolajew 1899).

[1] Loranskit enthält nach Nikolajew (Z. K. 1899, **31**, S. 505) 3[illegible] Ceriterden, 10% Ytteriterden und 20% Thorerde neben Metallsäuren, Kal[illegible] Magnesium u. a. m.

Neunter Abschnitt.

Wahl der Ausgangsmaterialien.

Die seltenen Erden kommen immer in Gesellschaft in der Natur vor; in diesem oder jenem Mineral, an diesem oder jenem Fundort wechseln jedoch die Mengenverhältnisse der Bestandteile wesentlich, so daß man sich dieser natürlichen Trennung von jeher bei der Wahl der Ausgangsmaterialien bedient hat.

Der Nachweis sämtlicher seltenen Erden wird bekanntlich dadurch sehr erschwert, daß viele derselben ungefärbt sind und keine Absorptionslinien besitzen. Dieses ist auch der Grund, daß manche Analytiker für neue Mineralien nur ein oder zwei Erden als Bestandteile angeben, so z. B. Brown für den Sipylit 27% Erbium und 1% Yttrium, was Delafontaine 1879 als großen Irrtum bewies, indem es ihm gelang, eine große Zahl seltener Erden darin nachzuweisen.

Das gleiche dürfte der Fall sein mit den Mineralien Yttrialit[1] und Rowlandit.[2]

Seitdem die Technik durch die Auersche Entdeckung des modernen Glühlichtes ihre Aufmerksamkeit dem Gebiete der seltenen Erden zugewendet hat, ist sie in der Lage, diese oder jene Nebenprodukte der Thoriumfabrikation verhältnismäßig preiswert abzugeben, so daß man heute das lästige Aufschließen der Mineralien leicht umgehen kann.

---

[1] Yttrialit aus Texas enthält nach Hidden (Z. K. 1891. **19**, S. 89; aus Am. J. Sc. 1889 (3), **38**, p. 474) 6,56% Ceriterden, 46,50 Ytteriterden, 12,85 Thorerde neben Al, Fe, Ur, Ti, Mn, Pb, Si usw. Hillebrand (Am. J. Sc. 1902 (4), **13**, p. 145) fand 8,25 Cerit-, 43,45 Ytteriden und 10,85% Thorerde.

[2] Rowlandit enthält nach Hidden (Am. J. Sc. 1891 (3), **42**, S. 430) 61,91 Erden. Hillebrand (s. Z. K. 1896, **25**, S. 107) hat diese Erden näher untersucht und erhielt folgende Zahlen: 14,40% Cerit-, 47,70 Ytteriderden und 0,59 Thorerde.

Auch die Nernst-Lampe hat die Technik gezwungen, Präparate seltener Erden darzustellen, mit welchen sie sich bis dahin nicht befaßte.

Zirkonerde brauchte man bereits früher für Beleuchtungszwecke, Ytteriterden wurden jedoch zum ersten Male der Technik durch Nernst zugeführt.

Während die Technik heute das viel begehrte Thorium verhältnismäßig sehr rein darstellt, ist es mit den anderen Erden schlecht in dieser Beziehung bestellt; sie können nur als Ausgangsmaterialien für weiter vorzunehmende Trennungen dienen, wie wir dieses unten sehen werden.

Als die Technik dem wissenschaftlichen Forscher die Vorarbeiten noch nicht abnahm, mußten diese im Laboratorium durch Aufwand von viel Mühe und Zeit ausgeführt werden, und solange man noch nicht das große Vorkommen der Monazitsande kannte, bediente man sich ausschließlich des Cerits als Ausgangsmaterial für die Ceriterden — Cer, Lanthan und Didym, so z. B. Marx 1828, Beringer 1842, Hermann 1843 und 1861, Mosander 1843, Bunsen, Vogler und Jegel 1858, Rammelsberg 1859, Czudnowicz 1860, Holzmann 1861, Lange 1861, Delafontaine 1865, Wöhler 1868, Zschiesche 1869, Sonnenschein 1870, Bührig 1875, Frerichs und Smith 1878, Brauner 1882, Arche 1883, Debray 1883, Auer v. Welsbach 1886.

Die Ceriterden des Gadolinits (Didym) gewannen Cleve 1882, Kiesewetter 1888, Krüss und Loose 1891, 1892 und 1893, des Allanits Dennis und Magee 1894, jedoch ist es unvorteilhaft, Didymerde hieraus zu gewinnen.[1]

Aus den Monazitsanden direkt gewannen die Erden: Dennis, Kortright 1894, Chamot 1897, v. Scheele 1898 Schützenberger und Boudouard sowie Urbain 1900.

Die Cerpräparate des Handels wechseln sehr in ihrer Zusammensetzung zwischen 22—53 % CO_2, so z. B. verarbeiteten: Schottländer[2] Cerium oxalicum purum[3], Koppel[4] Cerium oxa-

[1] Kiesewetter und Krüss, Ber. 1888, **21**, 2, S. 2317.

[2] Schottländer, Ber. 1892, **25**, 1, S. 378.

[3] Man ersieht hieraus, wie sehr die Handelspräparate seltener Erden dem stolzen Epithet „purum oder purissimum" entsprechen.

[4] Koppel, Z. an. 1898, **18**, S. 306.

cum oxydulatum purum „Merck“ mit ca. 22 % CeO_2, Mengel[1]
n Mercksches Cerium nitricum, welches die Didymlinien stark
igte, und Cerium oxydatum purum von zimtbrauner Farbe mit
2,5 % CeO_2.

Von derselben Fabrik verwendeten Meyer-Marckwald und
acoby[2] ein Cerium oxalicum oxydul. pur. zum Preise von
30 Mk. mit ca. 33 % Ceroxalat als Ausgangsmaterial. Böhm
900) verarbeitete auch größere Quantitäten eines Merckschen
eroxydes im Muthmannschen Laboratorium auf Ceriterden,
elches 3 Mk. per Kilo kostete. Cerium oxalicum medicinale des
andels enthält nach Böhm[3] 51,35 % Ce_2O_3, 24,16 % La_2O_3,
,20 % Nd_2O_3, 8,00 % Pr_2O_3, Spuren Samarium und 0,2 %
tteriterden und eignet sich vorzüglich als Ausgangsmaterial für
e Ceriterden.

Das rohe Ceriumcarbonat des Handels erhält man meistens
ch feucht für ca. 50 Mk. per 100 Kilo; dasselbe enthält größere
engen Kieselsäure und ist sonst in seiner Zusammensetzung
m Ceroxyd von Merck sehr ähnlich. Drossbach und Böhm
rarbeiteten hiervon große Quantitäten.[4] Will man das Cer
cht auf trocknem Wege oxydieren, sondern dieses auf sehr
llige und bequeme Weise auf nassem Wege mit Kaliumperman-
nat, wie es in neuester Zeit Böhm (a. a. O.) empfohlen hat,
kann man mit großem Vorteil die rohen Ceritcarbonate ver-
rbeiten, wofür Böhm[5] den genauen Arbeitsgang angegeben hat
gl. Bd. I, S. 140).

Ein käufliches Lanthanoxyd verarbeiteten Melikoff und
issarjewsky[6] auf reine Lanthanerde; dasselbe enthielt Didym
d Cer.

Die Firma Chenal Douilhet & Co. war auf der Pariser
eltausstellung 1900 durch besonders schöne und schwierig her-
stellende Präparate der seltenen Erden vertreten. Diese be-

[1] Mengel, Z. an. 1899, S. 67—77.
[2] Meyer-Marckwald und Jacoby, Ber. 1900, S. 3003—3004; Z. an.
01, **27**, S. 361; Jacoby, Dis., Berlin S. 23.
[3] Böhm, Z. agw. 1902, **15**, S. 372; C. C. 1902, **1**, S. 1194—1195.
[4] Drossbach, Ber. 1901, S. 3506; Böhm, Z. agw. 1903, Heft 47;
harm. Ztg. **47**, S. 297—298.
[5] Böhm, Z. agw. Chem. 1903, Heft 47.
[6] Melikoff und Pissarjewsky, Z. an. 1899, **21**, S. 70.

deutende Firma, deren Fabrik in Bilancourt bei Paris gelegen ist, hat durch jahrelang fortgesetzte systematische Verarbeitung von Monazitrückständen, unter Beihilfe des bekannten Pariser Chemikers Demarçay und unter Benutzung der von diesem angegebenen Modifikationen der älteren bekannten Trennungsmethoden die verschiedenen im Monazit vorkommenden Erden so vollkommen voneinander geschieden, wie es bisher wohl selten der Technik in dieser Vollendung gelungen war. In großen Gläsern und in Quantitäten von vielen Kilogrammen konnte man dort die Salze des Cers, Lanthans, Neodyms, Praseodyms, Samariums, Gadoliniums usw. sehen.[1]

Ebenso wie die von Shapleigh zuerst im Laboratorium der Welsbach Light Compagnie in Gloucester zuerst dargestellten größeren Mengen von Neodym- und Praseodymsalzen noch mehr oder weniger verunreinigt waren, ebenso ist dieses wohl von den oben genannten Präparaten anzunehmen, denn man kann den Salzen, die durch ihre schöne Farbe bestechen, dieses nicht mit bloßem Auge ansehen. Übrigens beweisen dieses die Untersuchungen Brauners, Jones', Muthmanns, Roeligs, Haitingers, Stützels, Böhms und Meyers, für welche derartige Präparate gedient haben.

Die Drossbachschen Präparate, welche Böhm untersuchen konnte, sind jedenfalls von hohem Reinheitsgrade, wie man eben solchen von der Technik nicht anders verlangen kann, so z. B. Lanthanmagnesiumnitrat, Ceriammonnitrat, Didymsalze usw. Samariumoxyd zeigte nur Andeutungen fremder Linien und war ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für diese Erde. Bekanntlich dienten die Drossbachschen Präparate als Ausgangsmaterial zu sehr vielen wissenschaftlichen Untersuchungen (Muthmann, Meyer, Böhm u. a. m.).

Samarerde wurde gewonnen von: Lecoq de Boisbaudran 1879 aus Samarskit, aus dem gleichen Mineral von Marignac 1879 und 1880, von Cleve 1883 aus Orthit, Cerit, Gadolinit und Keilhauit, von Bettendorff 1892 aus Orthit. Im Monazit ist diese Erde jedenfalls mehr enthalten, als man bisher annahm (Böhm), denn auch Marc (a. a. O.) gewann sie aus solchen Rückständen, ebenso Drossbach (priv. Mitteilung).

Scandium ist im Gadolinit 0,002—0,003 °/₀, im Yttro-

[1] O. N. Witt, Chem. Ind., 24. Jahrg. Nr. 8, 15. April 1901.

titanit 0,005 % enthalten und wurde von Cleve[1] aus diesen Mineralien gewonnen. Nilson[2] bediente sich des Euxenit, ein anderes Mal eines von Cleve vorgearbeiteten Keilhauits. Der Gadolinit ist viel ärmer an Scandium als Keilhauit und Euxenit, es scheint diese Erde vorzugsweise die natürlichen Niobate, Tantalate und Titanate zu begleiten.[3]

Als Ausgangsmaterial für die Ytteriterden (Yttria besonders) benutzte Marc[4] ebenfalls Abfälle von der Thoriumfabrikation, die von Drossbach-Freiberg stammten. Das Oxyd besaß eine gelbe, das Oxalat eine schwach rosa Farbe, die Lösung wies die Absorptionsstreifen des Neodyms, Praseodyms, Erbiums und Samariums auf.

Auch die käufliche Yttria kann vorteilhaft als Ausgangsmaterial für die Yttererden Verwendung finden, wenn man von dem verhältnismäßig sehr hohen Preis (1 kg = 150—200 Mk.) absieht.

Muthmann und Böhm[5] bedienten sich des Merckschen Yttrium oxydatum purum, welches in Wirklichkeit nur zum Teil aus Yttria besteht, daneben aber so ziemlich alle übrigen seltenen Erden enthält; die Dichte desselben betrug 5,62, das Volum 7,35; das Äquivalentgewicht der von Postius[6] verarbeiteten käuflichen Yttria lag zwischen 39 und 40, ihre Zusammensetzung entsprach derjenigen der Xenotimoxyde.

Gadolinium wurde zuerst von Marignac 1880 aus Samarskit gewonnen. Nach Bettendorff (1892) ist diese Erde in beträchtlicher Menge in den Orthiten von Strömsböë bei Arendal sowie von Hitteröë enthalten (bezogen von L. C. Marquart in Bonn und Schuchardt in Görlitz). Benedicks verarbeitete Materialien, die Cleve aus verschiedenen Mineralien gesammelt hatte, und Marc (a. a O.) gewann Gadolinerde aus Ytteritrückständen der Thoriumfabrikation von Drossbach-Freiberg.

Terbium gewann Mosander (Mosanders Erbium) 1843 aus Gadolinit, ebenso Hofmann und Krüss (1893); aus Samarskit gewannen Marignac (1880) und Roscoe (1882) diese Erde;

---

[1] Nilson, Ber. 1979, **12**, 1, S. 554—557.
[2] Cleve, C. r. 1879, **89**, p. 419—422; C. C. 1879, S. 627; Bull. chim. **31**, p. 486—487; C. C. 1879, S. 484.
[3] Nilson, Ber. 1880, **13**, 2, S. 1439.
[4] Marc, Dis., Universität München 1902, S. 15.
[5] Muthmann und Böhm, Ber. 1900, **33**, S. 43—44; das. S. 13.
[6] Postius, Dis., Polytechnikum München 1902, S. 10.

aus Euxenit schied Delafontaine (1880) seine Philippinerde a
die sich bekanntlich der Hauptsache nach als Terbinerde erwie
Aus Monazitrückständen gewann Marc (a. a. O.) sein Terbiu
präparat. Bereits 1895 hatte Drossbach[1] auf den hohen Terbi
gehalt der Monazitsande hingewiesen.

Ytterbium konnten Marignac (1878) und Urbain (190
aus Gadolinit extrahieren, Delafontaine (1878) aus Sipylit, ebens
Postius (a. a. O.), welcher auch aus Xenotim diese Erde erhiel
Aus 6 kg Euxenit gewann Nilson (1880) 20 g Ytterbinerde, un
ist dieses Mineral dasjenige Ausgangsmaterial, welches sich fü
die Gewinnung des Ytterbiums am besten eignet.

Erbium wurde von den meisten Forschern aus Gadolini
dargestellt, so z. B. von: Mosander 1843 (Mosanders Terbin
erde), Delafontaine 1865, Bahr und Bunsen 1866, Clev
1879 und 1880, Auer v. Welsbach 1885, Krüss 1891 un
1893, und Urbain 1901. Kiesewetter und Krüss[2] ware
allerdings der Meinung, daß Gadolinit als Ausgangsmaterial fü
Erbinerde sich weniger eignet. Aus Yttrotantalit gewanne
Delafontaine 1865, aus Euxenit Cleve 1879 und 1880 (das Erd
gemisch des Euxenits soll 39,55 % Erbinerde enthalten[3], aus Sipyli
und Xenotim Postius (a. a. O.) und aus Thoriumrückstände
des Monazits Marc (a. a. O.) Erbinerde. Das käufliche Erbium- un
Yttriumoxyd eignet sich ebenfalls für die Darstellung der Erbinerd
— Böhm, Postius (a. a. O.). Besonders empfehlenswert erschein
die Verarbeitung von Xenotimmaterial (Eberhard, priv. Mitt.).

Holmium und Thulium können nur in angereicherte
Zustande nach unseren bisherigen Methoden dargestellt werde
Diese Elemente kommen auch nur in sehr geringen Mengen i
den verschiedensten Erdgemischen vor. Cleve (1879) gewan
Holmium und Thulium im erwähnten Zustand aus Gadolini
ebenso Hofmann und Krüss (1893); im Keilhauit konnte
Kiesewetter und Krüss[4] sie anreichern, im Euxenit Nilson
und Hofmann (1893), im Samarskit Smith.[6]

---

[1] Drossbach, J. G. W. **38**, S. 481.
[2] Kiesewetter und Krüss, Ber. 1888, **21**, 2, S. 2317.
[3] Cleve und Höglund, Ber. 1873, **6**, S. 1457.
[4] Kiesewetter und Krüss, Ber. 1888, **21**, 2, S. 2310—2320.
[5] Nilson, Ber. 1880 und 1887, **20**, 2, S. 2134—2171.
[6] s. Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1879, **88**, p. 516—517; C. (
1879, S. 675.

Yttrium wird fast ausschließlich aus Gadolinit dargestellt. Mosander 1843, Bahr und Bunsen 1866, Urbain 1901. Auch aus Monazitrückständen gewinnt man heute leicht diese Erde, wie es die Arbeiten von Schützenberger und Boudouard, Urbain und Marc gezeigt haben. Wenn man von dem hohen Preise absieht, so ist die käufliche Yttria, welche von den Fabriken aus Gadolinit und Xenotim meistens gewonnen wird, ein vorzügliches Ausgangsmaterial für Yttererde.

Decipium isolierte Delafontaine 1878 aus Samarskit.

Thorerde wurde früher, als man die großen Ablagerungen der Monazitsande noch nicht kannte, ausschließlich aus Thorit (Berzelius 1829, Chydenius 1861, Delafontaine 1864, Nilson 1882, Krüss 1887) und Orangit gewonnen (Nordenskiöld und Chydenius 1866, Delafontaine 1864).

Heute ist die Darstellung der Thorerde der modernste Zweig der chemischen Technik, so daß man vorteilhaft bei ihrer Reindarstellung sich der Handelspräparate bedient, die noch immer geringe Beimengungen anderer Erden enthalten, wie es die Untersuchungen von Muthmann, Baur und Böhm gezeigt haben.

Zirkonerde wird ausschließlich aus Zirkonen gewonnen. Berzelius 1825, Scheerer 1843, Marignac 1861, Sorby 1869, Franz 1870, Endemann 1875, Hornberger 1876, Bailey 1889 und Venable 1898.

Die Zirkonpräparate des Handels sind alle stark verunreinigt, besonders eisenhaltig; das Nitrat ist meistens ein basisches Salz.[1]

[1] Böhm, Mandl, Z. an. 1903, **37**, S. 254.

Zehnter Abschnitt.

Qualitative Analyse.

Bei der Analyse von Mineralien, welche seltene Erden enthalten oder von Präparaten seltener Erden wird man es meisten mit Körpern zu tun haben, von denen man einen oder mehrere Bestandteile, die vielleicht selbst Hauptbestandteile sind, schon kennt, so daß es nur Zweck sein kann, andere zugleich vorhandene Substanzen, die jene oft nur in geringer Menge begleiten, aufzufinden, besonders wenn diese von Einfluß auf die Anwendbarkeit der einzelnen Erden sind.

Die Reaktionen der einzelnen Erden sowie ihre Trennungsmethoden, ebenso das Entfernen anderer Metalle von den seltenen Erden sind in den vorangehenden Kapiteln ausführlich besprochen, so daß an dieser Stelle nur eine übersichtliche Zusammenstellung in Form eines analytischen Ganges Aufnahme finden soll.

Die zu untersuchende Lösung versetzt man, solange eine Fällung entsteht, mit Salzsäure, erwärmt gelinde und filtriert.

Der Niederschlag kann enthalten: AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, (TlCl), SiO_3H_2 WO_4H_2, SbOCl;

Filtrat — alle übrigen Metalle.

Man leitet in die Lösung, welche auf je 100 ccm 10—15 ccm Doppelnormalsäure enthalten soll, Schwefelwasserstoff[1] bis zur Sättigung ein, verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser, setzt das Einleiten noch eine Zeit lang fort und filtriert.

Der Niederschlag kann enthalten die Sulfide von: Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Sn, Au, Pt, Mo, Se, Te;

Filtrat die Metalle der III. und IV. Gruppe nebst Alkalien.

---

[1] Den H_2S leite man nie direkt vom Kippschen Apparat in die Probelösung, sondern zuerst durch eine mit Wasser versehene Waschflasche und dann durch ein mit Watte gefülltes Chlorcalciumrohr. — Treadwell, Analytische Chemie 1902, 1, S. 352, 354, 360.

Zuvor prüft man das Filtrat auf H_3PO_4 mit überrchüssigem Ammonmolybdat, ferner auf organische Substanzen — Oxalsäure. Im Falle der Anwesenheit dieser Körper hat man dieselben in bekannter Weise zu entfernen, andernfalls verdünnt man das Filtrat auf ca. 100 ccm mit H_2O, fügt NH_3 bis zur alkalischen Reaktion hinzu und hierauf bei Gegenwart von Salmiak farbloses $(NH_4)_2S$, bis keine weitere Fällung entsteht, und filtriert.

Der Niederschlag kann enthalten die Sulfide von: Fe, Ni, Co, Mn, Zn, U und die Hydroxyde der seltenen Erden, Al, Cr, Ti, Be;

Filtrat Ca, Sr, Ba, Mg, Alkalien.

Der Niederschlag wird viermal mit $(NH_4)_2S$-haltigem Wasser, dann dreimal mit Wasser gewaschen und hierauf in einer Porzellanschale unter beständigem Umrühren mit kalter, doppelnormaler Salzsäure behandelt, bis keine H_2S-Entwicklung mehr auftritt, und filtriert

Rückstand kann enthalten die Sulfide von: Co und Ni;

Lösung die Chloride von den seltenen Erden, Fe, Al, Cr, U, Mn, Zn, Be — Spuren Ni.

Die Lösung wird auf ein kleines Volumen eingedampft, mit 1—2 ccm konzentriertem HNO_3 oxydiert und mit einem Überschuß NaOH versetzt, mit dem gleichen Volumen H_2O verdünnt und filtriert.

Das Filtrat kann enthalten: Al, Zn, Be;

Rückstand die seltenen Erden, Fe, Cr, U, Mn und geringe Mengen Be.

Den gut ausgewaschenen Rückstand nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf und fällt aus schwach saurer (warm) Lösung die Erden mit Oxalsäure.

Das Filtrat kann enthalten: Fe, Cr, Ur, Mn und Spuren Zirkonerde;

Niederschlag die seltenen Erden mit Spuren Fe, Cr, Ur, Mn.

Die Erdoxalate werden mit einer konzentrierten Lösung von Ammonoxalat gekocht; löst sich alles, so kann es sich nur um Thor- und Zirkonerde handeln; ein Rückstand kann die Cerit- und Ytteriterden enthalten.

Lösung: Fällt beim Ansäuern der Ammonoxalatlösung eine Erde aus, so ist hiermit die Gegenwart von Thorerde bewiesen; Zirkonerde bleibt unter diesen Bedingungen in Lösung. Zum Nachweis der letzteren dampft man das Filtrat bis zur Trockne ein und glüht; hinterbleibt ein Rückstand, so identifiziert man

denselben als Zirkonerde auf mikrochemischem Wege (Bd. S. 102 u. 104); die geglühte ZrO_2 muß sich in HFl lösen, z Unterschiede von ThO_2.

Den Rückstand der Ammonoxalatextraktion kocht man na dem Auswaschen mit einer Ammonoxalatlösung mit Ätznatr lauge, um die Oxalate in Hydroxyde überzuführen, was auß ordentlich schnell und vollständig gelingt. Nach dem Auswasch der Hydrate löst man in verdünnter Salpetersäure (möglic wenig) und fügt zur Reduktion des event. Cerisalzes etwas Alko hinzu. Man verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, löst möglichst wenig Wasser und versetzt die Lösung mit neutral festem K_2SO_4 im Überschuß, läßt über Nacht stehen, filtriert u wäscht einige Male mit einer konzentrierten Kaliumsulfatlösu

Der Niederschlag kann enthalten die Doppelsulfate von La, Nd, Pr und etwas Th, da eine einmalige Behandlung Oxalate mit Ammonoxalat nicht genügt, um alles Th-Oxalat extrahieren; ebenso können geringe Mengen der Ytterierd zugegen sein, was sich ganz nach dem Verhältnis der Cerit- Ytteriterden richtet. Sind z. B. mehr Ytteriterden vorhand so werden größere Mengen Ytteriterden im Niederschlag sich finden, im anderen Falle umgekehrt; das Filtrat wird außer Ytteriterden als Hauptbestandteil mehr oder weniger Ceriterd enthalten, was sich ganz nach dem Verhältnis der beiden E gruppen richtet.

Immerhin kann man den Niederschlag (1) als Ceriterd das Filtrat (2) als Ytteriterden betrachten, falls Ammoniak demselben einen Niederschlag hervorruft.

1. Die Ceritdoppelsulfate kocht man mit Natronlauge u wäscht die gebildeten Hydroxyde gut aus; in die Suspensi leitet man Chlor so lange ein, bis sich ein schwerer orangegell Niederschlag gebildet hat, falls man zuvor mittels H_2O_2 und N die Gegenwart von Cer konstatiert hat. Man filtriert ab und sitzt nun im Niederschlage die Hauptmenge Cer, im Filtrate Hauptmenge La, Nd, Pr, Sa, welche letzteren Elemente m spektrokopisch nachweist. Lanthan kann man nur durch Bogen- bezw. Funkenspektrum exakt nachweisen. In den meist Fällen kann man aus dem Vorhandensein von Nd, Pr auch die Gegenwart von Lanthan schließen.

Die Jodreaktion, ebenso der mikrochemische Nachweis Lanthans sind unzuverlässig (s. Bd. I, S. 42 u. 96).

2. Die Kaliumsulfatlösung der Ytteriterden fällt man, um sich vor Täuschungen zu bewahren, mit Ammoniak aus und nicht, wie vielfach angegeben wird, mit Oxalsäure, denn im letzteren Falle bilden sich Alkalidoppeloxalate, welche die verglühten Oxalate — Oxyde — später durch Alkali verunreinigen und eine event. Extraktion mit H_2O erforderlich machen. Die gut ausgewaschenen Hydrate löst man in möglichst wenig Salpetersäure und prüft spektroskopisch auf gefärbte Ytteriterden — Er, Ho, Tm; die farblosen Yttererden lassen sich nur durch ihr Bogen- bezw. Funkenspektrum oder aus einer Äquivalentgewichtsbestimmung erkennen. Hat man die Gegenwart von Erbium konstatiert, so kann man in den meisten Fällen hieraus auf das Vorhandensein der Repräsentanten der ganzen Gruppe schließen.

Man kann den Analysengang verkürzen, indem man nach der H_2S-Fällung das Filtrat schwach ansäuert und mit Oxalsäure fällt. Die Oxalate werden in der soeben beschriebenen Weise behandelt und enthalten ausschließlich die seltenen Erden, während das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand zum Zerstören der Oxalsäure schwach geglüht, mit verdünnter Säure aufgenommen und nach bekannten Methoden analysiert wird.

Die von Posetto[1] angegebene systematische Methode zur gleichzeitigen qualitativen Analyse der Basen der vierten Gruppe und der seltenen Erden ist weniger zu empfehlen, hingegen sei auf die folgenden quantitativen Analysen verwiesen, welche jedenfalls für einzelne Bestimmungen wertvolle Fingerzeige enthalten.

J. L. Smith, Ch. N. 1883, **48**, p. 13—15 und p. 29—31; Am. Chem. J. 1883, **5**, p. 44—51; Ber. 1883, **16**, S. 1886—1887 — Samarskit usw.
Nils Engström, Dis., Upsala 1877; Z. K. 1879, **3**, S. 191—193 — Orthit.
C. W. Blomstrand, Geol. Fören. Förhandl. 1887, **9**, p. 160; Z. K. 1889, **15**, S. 99—102 — Monazit und Xenotim.
W. C. Brögger, Mineralien der südnorwegischen Augitsyenite, Z. K. 1890, 16 — ausführliche Beschreibung vieler Analysen.
O. Boudouard, Quantitative Analyse des Monazitsandes von Nord-Carolina, Bull. chim. 1898 (3) **19**, p. 10—13; C. C. 1898, **1**, S. 435.

Die in diesen Arbeiten niedergelegten Erfahrungen befinden sich aber in den Kapiteln „Trennungsmethoden der seltenen Erden“ und „Trennung von anderen Metallen“, so daß bei entsprechender Orientierung sich genügend Anhaltspunkte ergeben, um selbständig jede Analyse auszuführen.

[1] Posetto, Giorn. Farm. Chim. **48**, p. 49—54; C. C. 1898, **1**, S. 634.

Elfter Abschnitt.

Die quantitative Bestimmung des Cers, Praseodyms und Thoriums.

Literatur.

1853. R. Bunsen, L. A. **86**, S. 285—287.
1853. Th. Kjerulf, L. A. **86**, S. 286; das. **87**, S. 12.
1858. R. Bunsen und Jegel, L. A. **105**, S. 49—50; J. pr. **73**, S. 202.
1858. Holzmann, J. pr. **75**, S. 321.
1859. C. Rammelsberg, Pg. A. **108**, S. 47—48.
1861. L. Th. Lange, J. pr. **82**, S. 133—134.
1866. J. Bahr und R. Bunsen, L. A. **137**, S. 29 (ausgeführt v. A. König).
1868. Zschiesche, J. pr. **105**, S. 65.
1875. H. Bührig, J. pr. (2) **12**, S. 233—234.
1877. Nils Engström, Undersökning af några mineral, som innehålla sällsynta jordarter In. Dis. Upsala 1877; s. auch Stützel 1899, S. 28—29.
1882. B. Brauner, Mhft. Ch. **3**, S. 4 und 18.
1885. P. T. Cleve, Bull. chim. (2) **43**, p. 53—58.
1886. G. H. Bailey, L. A. **232**, S. 354.
1890. H. Bäckström, in W. C. Brögger Z. K. **16**, S. 83.
1896. Fresenius und Hintz, Z. alyt. **35**, S. 525; C. C. 1896, **2**, S. 756.
1896. Glaser, J. Am. Ch. Soc. **18**, p. 782; Chem. Ztg. **20**, S. 612; Industries and Iron, London 1896, **21**, p. 267, 289; J. Soc. ind. **15**, p. 75; C. C. 1896, **2**, S. 803.
1897. — Z. alyt. **36**, S. 213; C. C. 1897, **1**, S. 851.
1897. I. Hintz und Weber, Z. alyt. **36**, S. 27; C. C. 1897, **1**, S. 306.
1897. II. — Z. alyt. **36**, S. 676; C. C. 1898, **1**, S. 144; J. 1897, **1**, S. 1036.
1897. G. v. Knorre, Z. agw. S. 685—688 und 717—725.
1897. O. N. Witt, Fünfte gutachtliche Äußerung, April 1897.
1898. E. Hintz, Z. alyt. **38**, S. 94—103.
1898. E. Hintz und H. Weber, Z. alyt. **38**, S. 103—111.
1898. Kölle, Inaug.-Dis., Zürich 1898; s. auch Brauner 1903, S. 211.
1898. W. Muthmann und H. Roelig, Z. an. **16**, S. 451; Roelig, Dis., Universität München, S. 12.

1898. C. v. Scheele, Z. an. **17**, S. 322—325.
1899. I. André Job, C. r. **128**, p. 101—102; C. C. 1899, **1** (3), 453—454.
1899. II. — C. r. **128**, p. 180; C. C. 1899, **1** (3), S. 471—472.
1899. P. Mengel, Z. an. **19**, S. 71—77.
1899. W. Muthmann und L. Stützel, Ber. **32**, 3, S. 2661—2662; Stützel, Dis., Universität München, S. 14—15 und 28—29.
1900. Philip E. Browning, Z. an. **22**, S. 297—307.
1900. André Job, An. Chim. (7) **20**, p. 205—264; C. C. 1900, **2**, S. 86—87.
1900. L. Pissarjewsky, Z. an. **25**, S. 382—384.
1900. F. B. Power und F. Shedden, Soc. of Chem. Industry, London, Sektionssitzung v. 11. Juni 1900; Chem Ztg. 1900, Nr. 53, S. 568.
1901. G. P. Drossbach, Z. agw. Heft 26, S. 655.
1901. Rich. Jos. Meyer und Rich. Jacoby, Z. an. **27**, S. 363—364 und 368; Jacoby, Dis., Universität Berlin, S. 18—20 und 26.
1901. C. v. Scheele, Z. an. **27**, S. 55.
1902. E. Benz, Z. agw. Heft 13, S. 297—309.
1902. Rob. Marc, Ber. **35**, 2, S. 2370—2376.
1902. Rich. Jos. Meyer und M. Koss, Ber. **35**, 3, S. 3740—3746.
1903. B. Brauner, Z. an. **34**, S. 211.

Die seltenen Erden bezw. deren Salze sind heute ein erheblicher Handelsartikel geworden, so daß deren Wertbestimmung dem Analytiker nicht fremd sein darf. Nach einem weit verbreiteten Vorurteil ist die analytische Behandlung der seltenen Erden ganz unmöglich. Nach Ansicht unseres leider verstorbenen großen Praktikers Drossbach[2] sind die Schwierigkeiten keineswegs größer als bei der Trennung der Alkalimetalle usw.; die analytische Kontrolle des Thoriums in bezug auf seine Verwendbarkeit zu Beleuchtungszwecken macht nicht mehr Schwierigkeiten wie der Schluß aus den chemischen Verunreinigungen auf das physikalische Verhalten mancher Schwermetalle.

Bei der analytischen Behandlung der Elemente der Cer- und Zirkongruppe hat man sich eben nur an die gut gekannten Komponenten zu halten. Wer eine erfolgreiche Analyse von der Trennung der zahllosen Krüss'schen Didym- und Erbiumkomponenten, die doch nur aus dem spektroskopischen Verhalten vermutet wurden (optische Isomere?), abhängig macht, hat logisch bei Silikatanalysen die Links- und Rechtskieselsäure zu bestimmen. Nur aus diesem Vorurteil ist es zu erklären, daß öfter, z. B. in Zeitschr. f. angew. Chem. XIV, S. 228 die Ansicht ausgesprochen wurde, daß das Cer auch nach mehrhundertfachem

---

[1] Drossbach, Z. agw. 1901, Heft 26.

Umkristallisieren nicht didymfrei zu erhalten ist. Selbst das didymreichste Cerpräparat ist nach wenigen Kristallisationen ganz didymfrei, und auch die älteren Trennungsmethoden gestatten die Herstellung eines völlig didymfreien Cers. Weit weniger als $^1/_{100}$ Prozent Didym im Cer und weniger als $^1/_{100}$ Prozent Cer im Didym lassen sich sicher nachweisen und abscheiden. Daß das eigenartige Verhalten in chemischer Beziehung auch besondere Rücksichten bei der Analyse erfordert, ist selbstverständlich.

Für praktische Zwecke kommen hauptsächlich Bestimmungen der Cer- und Thorerde in Betracht, so daß im folgenden hierauf besonders Wert gelegt worden ist.

Bestimmung des Cers. 1) Maßanalytisch.

I. Jodometrisch.

Cerdioxyd besitzt die Eigenschaft, schon in der Kälte und noch leichter beim Erwärmen in einem Gemisch von Jodkali und Salzsäure unter Erhitzung und Jodausscheidung sich zu lösen. Diese Reaktion verwendete Bunsen (1858) für eine Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im Cerdioxyd, nachdem er einige Jahre früher (1853) Cerihydrat ebenfalls jodometrisch analysiert hatte.

Die Methode soll hier nur kurz angegeben werden, wie sie sich im Original befindet:

„Man wägt die zu untersuchende Substanz in einem langhalsigen, gegen 10—15 ccm fassenden Glaskölbchen ab, fügt einige Stückchen reines Jodkalium hinzu, zieht den Hals des Kölbchens vor der Glasbläserlampe zu einer engeren Öffnung aus, füllt dasselbe bis nahe an die Halsverengerung mit chlorfreier und eisenchloridfreier Salzsäure, fügt ein Körnchen kohlensaures Natron hinzu, um die letzten Anteile Luft durch Kohlensäure zu verdrängen, schmilzt das Kölbchen vor der Lampe zu, erhitzt es im Wasserbade bis zur völligen Lösung der Cerverbindung und bestimmt durch jodometrische Analyse den ausgeschiedenen Jodgehalt."

Da Cerdioxyd, durch Glühen des Oxalats, Nitrats, Hydrats usw. gewonnen, außer nach obiger Methode, nur von konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen wird, so ist die von Bunsen vorgeschlagene Methode die einzig brauchbare zu einer genaueren titrimetrischen Analyse des geglühten Cerdioxydes geblieben.

Bührig (1875) wog 4 g Substanz in einem Glasschiffchen ab (aus einem Stück Reagensglas angefertigt) und ließ dasselbe in ein entsprechendes Verbrennungsrohr hineingleiten. Nachdem ca. 8 g Jodkali und 30 ccm Salzsäure hinzugesetzt waren, wurde das zugeschmolzene Rohr langsam erwärmt. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte schon Jodabscheidung, bis ca. 80° löste sich die ganze Masse zu einer vom ausgeschiedenen Jod dunkel violett gefärbten klaren Flüssigkeit, die in einem 500 ccm fassenden Kolben gespült und bis zur Marke mit ausgekochtem Wasser aufgefüllt wurde. 50 ccm der Lösung wurden mit 200 ccm einer eingestellten schwefligen Säure, wie solche Bunsen (1853) empfohlen hatte, versetzt und alsdann der Überschuß letzterer nach Zusatz einiger Tropfen Stärkelösung durch Jodlösung titriert. Die Resultate, welche Bührig erhielt, waren sehr befriedigend, jedoch ist nach seiner Meinung, die von Bunsen und Jegel (1858) empfohlene Methode nicht zur Atomgewichtsbestimmung des Cers anwendbar.

Die von Dupasquier stammende Titriermethode mittels SO_2 wäre illusorisch, wenn nicht Bunsen die genaueren Bedingungen studiert hätte, unter welchen die Bestimmung gelingt. Bunsens (1853, S. 266) Versuche zeigen, daß wäßrige schweflige Säure durch Jod nur dann vollständig zu Schwefelsäure oxydiert wird, wenn ihr Gehalt an wasserfreier Säure 0,04—0,05 Gewichtsprozent nicht übersteigt. Ist der Säuregehalt größer, so gibt diese Methode nicht mehr untereinander übereinstimmende Resultate.

Eine sehr exakte und mit allen Kautelen versehene Bestimmung des Cerdioxyds führte in neuester Zeit Brauner (1903) mit Hilfe der Bunsenschen Methode aus, so daß es berechtigt erscheint, die Ausführungsform genau wiederzugeben, um so mehr als dieser Chemiker hierdurch eine frühere Atomgewichtsbestimmung des Cers als richtig bestätigen konnte.

Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Menge des im doppelten Platintiegel über dem Gebläse frisch ausgeglühten Certetroxyds in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht und der Tiegel mit 2 g pulverförmigem Jodkalium nachgespült. Nach Hinzufügen einiger Körnchen Natriumhydrocarbonat wurde die Röhre an einer, früher angebrachten 10 ccm-Marke ausgezogen und die Röhre mit konzentrirter Salzsäure (ungefähr 10 ccm) fast vollständig gefüllt, so daß nach dem Zuschmelzen in

derselben nur eine kleine Kohlensäureblase hinterblieb. In einer gleichgroßen Röhre wurden 2 g Jodkalium und 10 ccm Salzsäure nach Austreiben der Luft durch die Kohlensäure des Natriumhydrocarbonats eingeschmolzen. Beide Röhren wurden im Trockenschrank auf 90° mehrere Stunden bis zur völligen Lösung des Certetroxyds (Cerdioxyds) erhitzt.

Zuerst wurde gefunden, daß im blinden Versuch eine 0,45 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung entsprechende Jodmenge ausgeschieden wurde, und diese Menge wurde vom im zweiten Versuche verbrauchten Thiosulfatvolumen abgezogen. Die Titration geschah in der mit Eis gekühlten und mit Eiswasser verdünnten Lösung, um einen Verlust von freiem Jod zu verhindern.

1,28016 g Certetroxyd — Ce_2O_4 — erforderten 74,65 — 0,45 = 74,20 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung, entsprechend 0,05936 g aktivem Sauerstoff.

Für Ce = 140,25 berechnet:	4,644 %
gefunden:	4,637 %
Differenz	— 0,007 %

Die Übereinstimmung läßt nichts zu wünschen übrig und dieses Datum kann, in Verbindung mit den von Brauner 1885 gefundenen Werten, zur Neuberechnung des Atomgewichtes des Ceriums benutzt werden.

Brauner fand im Jahre 1885, daß 100 Teile $Ce_2(SO_4)_3$ im Durchschnitt 60,5729 Teile Ce_2O_4 liefern. Da nach dem obigen Versuch 100 Teile Ce_2O_4 4,637 Teile aktiven Sauerstoff enthalten, so enthalten die gefundenen 60,5729 Teile Ce_2O_4 2,8080 Teile aktiven Sauerstoff. Der Gehalt an Certrioxyd wird aus der Differenz zu Ce_2O_3 = 57,7641 % berechnet und der SO_3-Gehalt beträgt dann 42,2359 %.

Aus der Proportion 57,7641 : 42,2359 = x : 240,18 berechnet

$$Ce_2O_3, \quad 3SO_3, \quad Ce_2O_3, \quad 3SO_3$$

man das Molekulargewicht Ce_2O_4 = 328,48 und das Atomgewicht Ce = 140,24.[1] Da Bunsen seine Methode auch für Erdgemische

[1] Die Kohlensäure wurde im Kippschen Apparat aus Marmor und halbverdünnter Salzsäure hergestellt; beide Materialien waren vorher ausgekocht, um die Luft zu entfernen.

empfohlen hatte (Bahr und Bunsen-König 1866, Kjerulf 1853), so bestimmte Brauner (1882, S. 4) den Cergehalt des Cerits nach der Bunsenschen Methode, wie sie anfangs (1853) für das Cerihydrat beschrieben war.

Eine gewogene Menge des stark geglühten Oxydes wurde in einem dickwandigen Glaskolben mit Jodkali und Salzsäure erhitzt und das freiwerdende Jod nach Bunsen bestimmt.

Rammelsberg (1859) empfiehlt, die gepulverte Substanz mit Jodkali und verdünnter Salzsäure zu vermischen und das Ganze in einem kleinen damit ausgefüllten Kolben, der mit einem in Wachs getränkten Kork verschlossen ist, bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst zu überlassen. Offenbar handelte es sich hierbei nicht um reines Cerdioxyd. Ebenso empfiehlt Rammelsberg (1859) das Einschmelzen im Glasrohr (s. oben).

Browning, Hassford und Mall (1900) verfuhren bei der Bestimmung des reinen Cerdioxyds wie folgt:

0,1—0,2 g reines Cerdioxyd wurden in einen ca. 100 ccm fassenden Kolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel gebracht und mit 1 g jodatfreiem Jodid sowie einigen Tropfen Wasser zur Lösung des letzteren versetzt. Hierauf wurde fünf Minuten lang ein Kohlensäurestrom durch den Kolben geleitet, um die Luft zu vertreiben und dann 10 ccm reine konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Nach dem Aufsetzen des Stopfens erhitzte man den Kolben vorsichtig eine Stunde lang im Dampf, bis das Dioxyd vollkommen gelöst war und die entsprechende Jodmenge freigemacht hatte. Nach dem Abkühlen verdünnte man den Inhalt des Kolbens mit ca. 400 ccm Wasser und titrierte in bekannter Weise mit Thiosulfat.

$$2\,CeO_2 + 8\,HCl + 2\,KJ = 2\,CeCl_3 + 2\,KCl + 4\,H_2O + J_2.$$

Zuvor wurden in dem Kolben einige blinde Versuche gemacht — ohne CeO_2 —, um festzustellen, wieviel Jod unter diesen Umständen freigemacht wird. Die fragliche Menge entsprach 0,04 ccm $^1/_{10}$-normaler Jodlösung, welcher Betrag als Korrektur angebracht wurde.

Um eine weitere Kontrolle über die Genauigkeit dieser Methode zu erhalten, behandelten Browning, Hassford und Mall (1900, S. 299) die abgewogene Menge des Cerdioxyds in folgender Weise:

Ein Voit-Kolben, der als Destillationsgefäß diente, war

mit dem Gaseintrittsrohr einer Drexelschen Waschflasche verbunden, welche zur Aufnahme des Destillats diente und deren Austrittsrohr mit den Will-Varrentrappschen Absorptionskugeln versehen war. Der Destillationskolben wurde mit dem Cerdioxyde (0,1—0,2 g), ca. 15 ccm Wasser, 1 g Jodkalium und 10 ccm konzentrierter reiner Salzsäure beschickt. In die Waschflasche wurden 100 ccm Wasser und 2—3 g Jodkalium gegeben, während die Absorptionskugeln mit einer verdünnten Jodkaliumlösung gefüllt wurden. Vor dem Zusatz der Salzsäure leitete man durch den ganzen Apparat einige Minuten lang einen Strom von Kohlensäure. Nachdem man dann die Säure hatte zufließen lassen, wurde die Flüssigkeit unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure so lange im Sieden erhalten, bis das Volumen nur noch 15 ccm betrug; das freie Jod war dann fast vollständig aus dem Kolben in die Waschflasche überdestilliert. Hierauf ließ man den Apparat abkühlen.

Das Jod in der Waschflasche wurde direkt mit Thiosulfat titrimetrisch bestimmt; die noch in der Destillierflasche zurückgebliebene Menge wurde auf dieselbe Weise nach dem Verdünnen mit 400 ccm Wasser gemessen; sie betrug nur selten mehr als einige Tropfen einer $^1/_{10}$-normalen Jodlösung.

Auch bei diesem Versuch wurden sog. blinde Analysen gemacht, doch zeigte sich, daß eine Korrektion nicht erforderlich war.

Sowohl in der Bunsenschen als auch in der zuletzt beschriebenen Anordnung wurden recht befriedigende Resultate mit reinem Cerdioxyd erhalten. So z. B. fand man bei der ersten Methode statt 0,1016 = 0,1017; bei der zweiten Methode statt 0,2060 = 0,2055.

Kölle (1898) analysierte ein reines Cerdioxyd, indem er im Bunsenschen Apparate mit Jodkalium und Salzsäure erhitzte, das frei gewordene Jod überdestillierte und mit Thiosulfat titrierte; er konstatiert wie andere Chemiker, daß die im Apparat befindliche Luft aus Jodwasserstoffsäure Jod in Freiheit setzt. Kölle findet nach dieser Methode in seinem Cerdioxyd 4,683 % aktiven Sauerstoff statt der (für Ce = 140,25) berechneten 4,644 %, zieht es aber vor, dies als Beweis der Unrichtigkeit Brauners Arbeit aus dem Jahre 1885 zu betrachten, statt die kleine Differenz von + 0,039 % im Gehalt an aktiven Sauerstoff dem unvermeidlichen Versuchsfehler seiner Methode, welcher

unzweifelhaft im positiven Sinne gehen wird, zuzuschreiben (Brauner 1903).

Meyer und Koss (1903) arbeiteten nach demselben Verfahren, jedoch bei Gegenwart von weniger Jodkali, und wollen nachgewiesen haben, daß auf diese Weise der aktive Sauerstoff im Cerdioxyd genau bestimmt werden kann. Auch bei der neuesten Nachprüfung fand Meyer[1] als Mittelwert 4,644 $^0/_0$ aktiven Sauerstoff im Cerdioxyd — Ce = 140,25 nach Brauner; J = 126,85; O = 16 — berechnet = 4,644, was also wiederum die Güte der Methode beweist.

Bailey (1886) bestimmte mittels dieser Anordnung die Formel für Zirkonsuperoxyd = Zr_2O_5, titrierte jedoch nach Bunsen mit schwefliger Säure (s. oben). Cleve[2] fand bekanntlich bei der Bestimmung mit Kaliumpermanganat (s. S. 150) ZrO_3.

Brauner (1882, S. 18) konnte diese Methode für eine Bestimmung des Didymsuperoxyds nicht verwenden, er verfuhr hierbei in der Weise, wie dieses oben bei der Analyse der Ceriterden beschrieben wurde (S. 143); Welsbach und Scheele bedienten sich derselben bei der Analyse des PrO_2, Meyer und Koss sowie auch Marc (a. a. O.) zur Bestimmung des Praseodyms in cerfreien und cerhaltigen Gemischen (s. S. 146).

Versuche, nach der Neutralisation der Salzsäure mit arseniger Säure das freie Jod zu titrieren, ergaben durchschnittlich einen Fehler von ca. 2 $^0/_0$ (Browning a. a. O).

Bunsen empfahl seine Methode auch für Bestimmung des Cers in Oxydgemischen (Bahr und Bunsen 1866), jedoch macht das Verhalten der Erden beim Glühen[3] hierbei Schwierigkeiten,

---

[1] Meyer, Z. an. 1903, **37**, S. 388.

[2] Cleve, Bull. chim. 1885, **43**, p. 53.

[3] Diesen Schwierigkeiten begegnet man nur bei solchen Oxydgemischen, welche Cer enthalten. Wie Muthmann (Ber. 1898, **31**, S. 1829), Roelig (1898) und Meyer (1902) nachgewiesen haben, ist es unmöglich, aus reinem Cerocarbonat oder Oxalat durch Glühen, sogar im Wasserstoffstrom, das Sesquioxyd zu erhalten; regelmäßig resultierte Cerdioxyd, welches durch Wasserstoff nicht reduziert wird. Reines Cerdioxyd erleidet also selbst beim stärksten Glühen nicht die geringste Reduktion. Über das Verhalten der gemischten Ceritoxyde und über die Funktion des Cerdioxyds in denselben, vgl. Oxydation auf trockenem Wege Bd. I, S. 118.

Es ist zu bemerken, daß im Porzellantiegel, auch beim heftigsten Glühen, die Werte immer größer ausfallen als beim Glühen im Platintiegel; im letzteren Falle wird das Gewicht bald constant (Mengel 1899).

außerdem ist die Gegenwart des Praseodyms — infolge seiner Superoxydbildung — störend. Durch andauerndes und heftiges Glühen eines Cer-Didymgemisches war es Marc (1902) nicht möglich, Gewichtskonstanz zu erzielen, da sich hierbei stets wieder ein Teil des gebildeten Praseodymsuperoxyds zersetzte. Man probierte daher diejenige Zeit aus, welche 1 g Didymoxalats braucht, um in einer Gebläseflamme vollständig in Oxyd überzugehen. Die Flammenstärke war in allen Fällen gleich, und es wurde auch stets derselbe Platintiegel benutzt. Nach 10 Minuten langem Glühen war sämtliches Oxalat in Oxyd übergegangen. Diese Zeit wurde nun bei allen Versuchen innegehalten.

Was nun die Titration anbelangt, so mußten folgende Eigenschaften der Erden in Betracht gezogen werden: 1. Die Chlorentwicklung beginnt sofort auf Zusatz von Salzsäure. 2. Die salzsauren Lösungen der Erden geben mit Jodkalium eine karminrote Färbung, die durch Stärkelösung nicht beeinflußt, dagegen durch Thiosulfat zerstört wird, doch ist die erforderliche Menge Thiosulfat sehr groß. Marc (a. a. O.) vermutet, daß die rote Farbe der Lösung von einem Certetrabromid herrührt, Meyer und Koss (1902) hingegen nehmen an, daß hier eine Lösung von Certetrachloridchlorwasserstoffsäure vorliegt. Löst man nämlich Ceriammonnitrat in konzentrierter kalter Salzsäure, so erhält man dieselbe dunkelkirschrote Lösung. Jedenfalls verhindert die Bildung dieser roten Verbindung, das Jod direkt in der Lösung der Oxyde zu titrieren, während die sub 1 erwähnte Eigenschaft die Verwendung des Bunsenschen Chlorbestimmungsapparates ausschließt.

Diese Schwierigkeiten konnte Marc durch folgende Anordnung überwinden.

An einem Bunsenschen Kohlensäurebestimmungsapparat wurde an Stelle des Schliffes mit dem Chlorcalciumrohr ein doppelt gebogenes Röhrchen angeschmolzen, auf welches sich ein tubuliertes Kölbchen aufschieben ließ. Der Apparat wurde mit dem schwach angefeuchteten Oxyd und die Glaskugel mit konzentrierter Salzsäure, das Kölbchen mit Jodkalium beschickt. Nun wurde die Salzsäure durch einen Kohlensäurestrom zu dem Oxyd getrieben und gleichzeitig der Hals der Vorlage durch ein eingeschliffenes Kugelrohr verschlossen, welches zum Teil mit Jodkalium gefüllt war. Der Kohlensäurestrom mußte so stark sein, daß er die Flüssigkeitssäule am Herunterfallen in die Vor-

lage hinderte. Man erhitzte nun das Bunsen-Kölbchen so lange, bis die Lösung auf ein Drittel ihres Volums eingeengt war. Hierauf wurde das Kugelrohr entfernt und die Vorlage durch Drehen in ein Becherglas entleert. Dieser Apparat ist äußerst bequem, Marc konnte in demselben bis zu acht Bestimmungen an einem Tage ausführen.

Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln kann die Bestimmung des Cers in Gemischen doch nur illusorisch sein, denn nach den Untersuchungen Mengels (1899) sind die oxydimetrischen Methoden für die Bestimmung des Cers in Gemischen der Ceriterden nur dann zulässig und einigermaßen zuverlässig, wenn letztere nicht sehr große Mengen Praseodymoxyd enthalten, was in der Praxis und bei den Naturprodukten auch meist der Fall ist. Eine genaue Methode für die quantitative Bestimmung des Cers in den Ceriterden besitzen wir somit in der Bunnseschen nicht; für diesen Zweck kommt nur die ausgezeichnete Resultate liefernde Methode von v. Knorre (Bd. I, S. 156) in Betracht.

Marc (1902), Meyer und Koss (1902) fanden in Übereinstimmung mit Mengel (1899), daß bei Gegenwart von Didym mehr Jod frei gemacht wird, als dem Gehalt der Mischung an CeO_2 entspricht.

Der Umstand, daß Cerdioxyd durch Brom- und Jodwasserstoffsäure unter Freiwerden der Halogene reduziert wird, legte den Gedanken nahe, daß es auch möglich sei, diese Reduktion durch arsenige Säure in saurer Lösung zu bewirken und zwar nach der Gleichung:

$$4\,CeO_2 + As_2O_3 = Ce_2O_3 + As_2O_5.$$

Versuche von Browning und Cutler (a. a. O.) zeigen jedoch, daß die Reduktion des CeO_2 zu Ce_2O_3 mit As_2O_3 nicht vollständig ist.

Handelt es sich also um in Salzsäure leicht lösliche Oxyde, oder gar um Hydroxyde, so ist natürlich eine Fehlerquelle bei der von Bunsen (1853) angegebenen Methode unvermeidlich, wie dieses Marc, Meyer, Koss u. a. m. ganz richtig bemerken, denn bei Gegenwart von Luft wird leicht ein kleiner Betrag des überschüssigen Jodkaliums zersetzt und die Chlorentwicklung beginnt sofort, wodurch Verluste entstehen. Dem wirkt man entgegen, indem man den Zusatz an Jodkalium nicht zu hoch bemißt und im Beginne der Destillation langsam erhitzt, so daß der Raum

über der Flüssigkeit mit Joddämpfen vollkommen erfüllt ist, ehe das Sieden beginnt. Setzt man vornherein einen großen Überschuß von Jodkalium zu, so zersetzt sich die zunächst entstehende dunkelrote Lösung nur sehr langsam.

Verfährt man wie Bunsen (1853), indem man die feuchten Hydrate im Kolben mit Salzsäure übergießt und die Chlordämpfe in eine Jodkalilösung leitet, so wird man bei dieser jeder Vorsichtsmaßregel entbehrenden Anordnung sicher Verluste zu verzeichnen haben, wie es bei Kjerulfs (1853) Bestimmung der Ceritoxyde der Fall gewesen ist. Dieser Chemiker brachte auf Anraten Bunsens das mit Chlor behandelte und gut ausgewaschene Hydrat in unbestimmter Menge in den Destillierkolben, goß HCl darauf und bestimmte das in der Vorlage ausgeschiedene Jod mit SO_2 und die Erden im Kolben durch Ausfällen mit oxalsaurem Ammon.

Browning und Cutler (a. a. O.) machten einen Parallelversuch, indem sie das mit H_2O_2 behandelte Cerihydrat kochten, um das zuerst gebildete CeO_3 in CeO_2 zu verwandeln, das Oxydhydrat abfiltrierten und so lange auswuschen, bis H_2O_2 im Waschwasser keine Reaktion gab. Der feuchte Niederschlag ($=0{,}1$ CeO_2) wurde dann in ein Becherglas gespült und mit 1 g Jodkalium sowie 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Bereits in der Kälte löste sich der Niederschlag vollständig auf, worauf das freigemachte Jod mit Thiosulfat titriert wurde. Für 0,1142 CeO_2 wurden z. B. 0,1140, für 0,1142 = 0,1147 usw. gefunden, also durchaus befriedigende Resultate.

Arsenige Säure reduzierte ebenso unvollständig das Cerihydrat wie dieses oben bei Cerdioxyd bereits angegeben wurde.

In ähnlicher Weise bestimmten Muthmann und Roelig (1898) die Formel für Ceriammonnitrat:

$$Ce(NO_3)_4 . 2NH_4NO_3 + H_2O.$$

Das Salz wurde in Jodkaliumlösung eingetragen und das ausgeschiedene Jod schnell mit Thiosulfatlösung titriert. 0,4723 g verbrauchten 8,05 ccm einer Lösung vom Sauerstofftiter 0,000839; mithin gefunden 30,42 % CeO_2; für obige Formel berechnet 30,41 %. Hierzu bemerken Meyer und Jacoby: „Wenn man berücksichtigt, daß einem Plus von 1 Mol. Wasser in der Formel ein Unterschied von 0,05 % im Gehalte an disponiblem Sauerstoff entspricht, so ist ohne weiteres klar, daß die Methode von

Muthmann über den wahren Wassergehalt des Salzes keinen Aufschluß geben kann.“ Nach diesen Autoren kommt dem Ceriammonnitrat überhaupt kein Kristallwasser zu und erschien die Bunsensche Methode für eine Bestimmung der Nitrate von vornherein nicht geeignet, weil eine Einwirkung der bei der Reduktion frei werdenden Salpetersäure auf die zur Zersetzung dienende Salzsäure das Resultat beeinflussen mußte. Den von Holzmann (1858) eingeschlagenen Weg, nicht die Nitrate selbst, sondern den mit Natronlauge ausgefällten Hydroxydniederschlag jodometrisch zu bestimmen, hat schon Zschiesche (1860) als vollkommen unbrauchbar zurückgewiesen, da dieser Niederschlag, mag er aus Cero- oder Cerisalzen gefällt sein, infolge rapider Sauerstoffaufnahme aus der Luft stets in Cerihydroxyd übergeht. Um zu einer leicht und schnell ausführbaren Bestimmung zu gelangen, benutzte Jacoby (1901, S. 19) die Beobachtung Holzmanns (1858), daß beim Zusammentreffen von Manganoxydul- und Cerisalzen in neutraler und saurer Lösung selbst bei größter Verdünnung sich sofort Mangansuperoxydhydrat abscheidet, bis alles Cerisalz reduziert ist. Es wurde demgemäß ein zu untersuchendes Cerisalz in der Hitze mit Manganoxydullösung versetzt, der Niederschlag in gemessener tritrierter Oxalsäure und Schwefelsäure gelöst und durch Titrieren der nicht verbrauchten Oxalsäure mit Permanganat der Gehalt des Niederschlages und damit des Cerisalzes an disponiblem Sauerstoff ermittelt.

Einfacher und ausgezeichnete Resultate liefernd ist die Methode von v. Knorre, welche Bd. I, S. 156 beschrieben ist.

Bei den ersten Analysen eines Cerisalzes wandte Rammelsberg (1859) zur Absorption des Chlors eine mit schwefliger Säure gesättigte Auflösung von Baryumchlorid an, ein Verfahren, welches zwar bei größter Vorsicht richtige Resultate liefern kann, aber doch durch Einwirkung der Luft leicht zu hohe Resultate gibt. Deshalb zog dieser Forscher auch die Bunsensche Methode vor.

II. Mit Kaliumpermanganat

a) in sauren Lösungen.

Die stark oxydierenden Eigenschaften der Cerisalze waren schon frühzeitig bekannt, so z. B. hatte Holzmann (1858) beobachtet, daß Manganoxydulsalzlösungen von Cerisalzen unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat oxydiert werden, eine

Reaktion, die in neuester Zeit von Jacoby (1901) bestätigt und zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Ceriverbindungen benutzt wurde.

Auch Lange (1861) kannte die oxydierende Wirkung des Cers in seiner vierwertigen Form; dasselbe verwandelte augenblicklich Eisenoxydul in Eisenoxyd und Kaliumferrocyanid in das entsprechende Ferrisalz, so daß er es als Oxydationsmittel in der Maßanalyse empfahl.

Da das Manganoxydul erst nach längerer Zeit durch dasselbe oxydiert wird, so sollte es sich zum Titrieren des Eisens besonders in den Fällen eignen, bei welchen sich kein Manganoxydul befindet, da die Gegenwart aller anderen Metalle durchaus nicht schadet und nach vollendeter Oxydation die intensive Farbe des schwefelsauren Ceroxyds (es sollte mit dem schwefelsauren Salz titriert werden) hervortritt.

Was die Beständigkeit des Titers anbetrifft, so scheint diese die Lösung des Kaliumpermanganats bei weitem zu übertreffen. Die Gegenwart desoxydierender Körper ist nicht störend, nur muß die Lösung sauer gehalten werden, um die Bildung eines basischen Salzes zu vermeiden. Am geeignetsten ist hierzu Schwefelsäure.

Der Titer wird auf gewöhnliche Art durch Eisendraht oder durch schwefelsaures Eisenoxydulammon bestimmt.

Nach diesen Erfahrungen war daher nichts näher liegend, als die Verwendung dieser Methode umzukehren und mittels einer titrierten Eisenoxydulammonlösung den aktiven Sauerstoff in den Cerverbindungen zu bestimmen.

Als erster machte Engström (1877) hiervon Gebrauch, hierauf verwendete Cleve (1885) die Reaktion $2CeO_2 + 2(NH_4)_2SO_4, FeSO_4 + 6H_2O + 4H_2SO_4 = Ce_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 2(NH_4)_2SO_4 + 10H_2O$ für eine Bestimmung des aktiven Sauerstoffs, als er die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf die seltenen Erden studierte.

Um den Sauerstoffgehalt in den noch feuchten Superoxydniederschlägen zu ermitteln, wurden dieselben samt Filter mit überschüssiger titrierter Ferroammonsulfatlösung sowie Schwefelsäure behandelt und nach der alsbald erfolgten Lösung der Überschuß an Ferrosalz mit Kaliumpermanganat zurücktitriert; da der Gehalt an Erden in den ursprünglich angewandten Lösungen bekannt war, ließ sich nun der Sauerstoffgehalt be-

rechnen. v. Knorre (1897) wiederholte die Versuche mit dem Cer und fand für dessen Superoxyd annähernd die gleichen Zahlen wie Cleve (13,7—14,08 T. Sauerstoff auf 100 T. Ce_2O_3); wenn auch der theoretische Gehalt von 14,63 T. Sauerstoff infolge der Zersetzlichkeit des Niederschlages in keinem Falle erreicht wurde, so ist immerhin wohl mit einiger Sicherheit anzunehmen, daß Cersuperoxyd im reinen Zustande gemäß der Formel $CeO_3 + xH_2O$ zusammengesetzt ist.

Dieses Verfahren ist dadurch geboten, daß bei direktem Titrieren des genannten Superoxyds mit Kaliumpermanganat nur die Hälfte des aktiven Sauerstoffs zur Geltung kommt, weil nämlich beim Auflösen des Superoxyds in Schwefelsäure sich das erst gebildete $Ce(SO_4)_2$ durch das entstehende Wasserstoffsuperoxyd reduziert, indem es in $Ce_2(SO_4)_3$ übergeht, nach der Geichung:

$$1.\quad 2CeO_3 + 4H_2SO_4 = 2Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 + 2H_2O.$$

$$2.\quad 2Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 = Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O_2.$$

Wenn auch Cleve für diese Erklärung keine analytischen Beweise beibringt, so ist doch diese Annahme, wie aus den v. Knorreschen Versuchen hervorgeht, richtig. Cleves Gleichung 2 besagt in der Tat genau dasselbe, wie die v. Knorre angegebenen Reaktionsgleichungen (s. Wasserstoffsuperoxyd-Trennungsmethode Bd. I, S. 156). — Ob aber die Lösung von Cersuperoxyd in verdünnter Schwefelsäure wirklich in der von Cleve angenommenen Weise (insbesondere unter intermediärer Bildung von Ceriverbindungen) erfolgt, erscheint auf Grund von v. Knorres Versuchsergebnissen sehr zweifelhaft.

Die Menge des in den Superoxydniederschlägen enthaltenen Sauerstoffs hängt zunächst ganz von den Versuchsbedingungen ab.

Kurze Zeit nach der Fällung der mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd versetzten Cerlösung mit Ammoniak tritt eine lebhafte Sauerstoffentwicklung ein, ähnlich wie dieses auch bei der Fällung von Mangan- und Bleisuperoxyd durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischen Lösungen der Fall ist; wahrscheinlich wirkt das im Überschuß vorhandene Wasserstoffsuperoxyd auf das zunächst gebildete Cersuperoxyd teilweise wieder reduzierend ein, dann erfolgt eine abermalige Oxydation usw. Jedenfalls läßt sich im Filtrat von Cersuperoxyd — wenn das Abfiltrieren des

Niederschlages erst nach längerer Zeit vorgenommen wird — Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr nachweisen, selbst wenn ursprünglich bei der Fällung ein großer Überschuß davon vorhanden war. Aus diesem Grunde führten auch Versuche, die Zusammensetzung des Cersuperoxyds dadurch zu ermitteln, daß in einem Meßkolben Cerlösungen von bekanntem Gehalt mit überschüssiger titrierter Wasserstoffsuperoxydlösung und Ammoniak gefällt und nach dem Auffüllen zur Marke in aliquoten Teilen des Filtrats der Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd durch Titration ermittelt wurde, nicht zum Ziele (v. Knorre). Bei ein und derselben Fällung wurde selbst bei sofortigem Abfiltrieren in den ersten Anteilen des Filtrats immer mehr H_2O_2 gefunden als in den später durchlaufenden; dementsprechend wurde auch bei diesen Versuchen die anscheinend zur Überführung des Cers in Superoxyd erforderliche Menge von Wasserstoffsuperoxyd immer wesentlich höher gefunden, als sich für die Formel CeO_3 berechnet. — Aus dem bisher Angeführten dürfte sich bereits ergeben, daß es schwer sein wird, Cersuperoxydniederschläge von konstanter Zusammensetzung herzustellen. Dazu kommt noch der Umstand, daß die Niederschläge beim Trocknen sauerstoffärmer werden; Cleve fand z. B. in den getrockneten Niederschlägen nur noch 5,54—6,65 Teile Sauerstoff auf 100 Teile Ce_2O_3.[1]

Auch Mengel (1899, S. 72) kommt bei Anwendung von Natriumsuperoxyd (Bd. I, S. 164) zu dem gleichen Resultat. Die Natriumsuperoxydniederschläge dürfen nicht höher als bis zu 130° getrocknet werden, da sie schon bei 170° fast ihr ganzes Hydratwasser verlieren und dann nicht mehr in Säuren löslich sind. Nach v. Scheele (1898, S. 324) geht ein Teil des Sauerstoffs vom Praseodymsuperoxyd bei Anwendung der Cleveschen Methode verloren, ohne die entsprechende Menge $FeSO_4$ zu oxydieren.

Die an Sauerstoff reichsten Niederschläge werden erzielt, wenn man Cerosalzlösungen in der Kälte mit einem großen Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd versetzt und dann unter Ab-

[1] Cerosuperoxyd zersetzt sich ähnlich dem Zirkonsuperoxyd in einer Kohlensäureatmosphäre allmählich, wenn auch langsamer als dieses. Auf 60° erwärmt, verliert es ähnlich dem Zirkonsuperoxyd nach einer Stunde allen Sauerstoff (Pissarjewsky 1900, S. 384).

kühlung und Umrühren tropfenweise Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaktion hinzufügt; nach kurzem Absitzen ist dann der Niederschlag sofort abzufiltrieren und sorgfältig auszuwaschen (v. Knorre, Pissarjewsky u. a. m.).

Pissarjewsky (1900) verwendete das direkte Titrieren des genannten Superoxyds[1] mit Kaliumpermanganat und, da hierbei nur die Hälfte des aktiven Sauerstoffs zur Geltung kommt, multipliziert er die aus dem Titrieren sich ergebende Menge mit 2.

Bäckström (1890) bestimmte nach der Engströmschen (1877) Methode den Oxydationsgrad des Cers im Mosandrit und Johnstrupit, indem er bei Gegenwart von Ammoniumferrosulfat die Substanzmenge in verdünnter Schwefelsäure und einer Kohlensäureatmosphäre löste und hierauf mit Kaliumpermanganat zurücktitrierte.

Engström (1877) hatte eine ganze Reihe von ceriterdehaltigen Mineralien, besonders Orthite von den verschiedensten Fundorten analysiert, bei welchen Untersuchungen ein zu hoher Wert erhalten werden mußte (Mengel 1899), da, wie bereits erwähnt, auch das Praseodym ein Superoxyd bildet, deshalb muß auch die Menge des letzteren von der auf obige Weise erhaltenen des Cers in Abzug gebracht werden. Zu damaliger Zeit kannte man aber sowohl das Praseodym selbst, noch seine spektralanalytischen Bestimmungsmethode nicht, denn solche wurde erst in neuester Zeit von Muthmann und Stützel gegeben (s. Spektralanalys).

Power und Shedden (1900) bestimmten auf diese Weise das Cer im Ceroxalat, sie verwendeten jedoch an Stelle des Ammonsalzes reinen Eisenvitriol, welches auch von v. Knorre (a. a. O.) benutzt wurde.

Die Hoffnung, in Gemischen von Cer, Lanthan und Didym den Gehalt von Cerdioxyd durch Bestimmen des überschüssigen Sauerstoffs nach dem Fällen mit Natriumsuperoxyd festzustellen, erwies sich als irrig, da auch das Gemisch von Lanthan und Didymoxyd, bei 230° getrocknet, noch verhältnismäßig viel Sauerstoff zurückhält. Bei geringerem Prozentsatz Cer fielen die Resultate für letzteres zu groß, bei größerem dagegen zu klein aus. Auch spielt, wie bereits beim H_2O_2 gesagt, die Temperatur eine große Rolle, bei welcher die Fällung ausgeführt wird.

[1] Auch für die Superoxyde des Thoriums und Zirkons.

Es lag nahe, den überschüssigen Sauerstoff der Lanthan- und Didymoxyde durch starkes Glühen zu entfernen und zugleich etwa noch vorhandenes Cersesquioxyd zu Dioxyd zu oxydieren. Hierbei ergab sich aber die merkwürdige Tatsache, daß die bei ca. 400° auftretende und Praseodymsuperoxyd anzeigende Braunfärbung auch bei der höchsten Weißglut und lange andauerndem Glühen nicht mehr verschwindet, was bei einem Gemisch von Lanthan und Didym doch der Fall ist.[1] Übereinstimmend hiermit ergab sich auch der Gehalt an Cerdioxyd, nach dem überschüssigen Sauerstoff berechnet, in diesen Fällen als zu groß. Nach Mengels Versuchen ist die Bestimmung des Cers in Gemischen der Ceriterden nach Bunsens und dieser Methode nur dann zulässig und einigermaßen zuverlässig, wenn das Erdgemisch nicht sehr große Mengen Praseodymoxyd enthält, was in der Praxis bei Mineralanalysen oft der Fall sein dürfte.

Wenn man die spektralanalytische Bestimmung des Praseodyms in Gemischen berücksichtigt, wie solche von Muthmann und Stützel (s. Spektralanalyse) gegeben wurde, so kann man bei Anwendung einer Differenzkorrektion auf diese Weise das Cer bestimmen, jedoch wird man stets der exakten Knorreschen Methode den Vorzug geben.

b) in alkalischen oder neutralen Lösungen.

1. mit Ferropyrophosphat.

Das Natriumpyrophosphat hat die Eigenschaft, verschiedene Metallsalze, z. B. Ferrosalze, zu lösen[2], ohne sich zu färben, und auch nach der Oxydation mit Jod oder Kaliumpermanganat bleibt die Flüssigkeit farblos. Da die Lösung energisch reduzierend wirkt und sehr leicht oxydiert wird, bereitet man sich für jede Operation das nötige Quantum derselben. Hierzu nimmt man eine bestimmte Menge einer titrierten ammoniakalischen Ferrosulfatlösung, deren Titer sich nur sehr langsam ändert, und schüttet sie in einen Überschuß von Natriumpyrophosphat. Dann wird das zu oxydierende Produkt zugesetzt und der Rest des

[1] Die neuesten Untersuchungen von Marc, Meyer und Koss haben diese Beobachtungen bestätigt, man vgl. hierüber das Kapitel „Oxydation auf trocknem Wege“ Bd. I, S. 119.

[2] Persoz (An. Chim. 1847) hatte hierauf zuerst aufmerksam gemacht.

Reduktors mittels Jod oder Kaliumpermanganat bestimmt.[1] Es ist zweckmäßig, die obigen Lösungen bei Luftausschluß, am besten in einem Wasserstoffstrome, zu mischen.

Durch diese Reaktion wird das Cer in jeder Oxydationsstufe zur Ceroverbindung reduziert. Der Referent der Pharm. Centralhalle gibt hierfür auf Grund des elektrischen Potentials eine Erklärung.[2]

Mittels dieser Methode bestimmte Job den aktiven Sauerstoff in Ceroverbindungen bezw. Peroxydverbindungen.[3]

2. mit Zinkoxyd.

Diese Methode findet sich ausführlich im Kapitel „Trennungsmethode mittels Kaliumpermanganat" Bd. I, S. 137 beschrieben.

III. Mit Wasserstoffsuperoxyd von v. Knorre.

Diese Methode beruht darauf, daß die Ceriverbindungen bei Gegenwart freier Säure durch Wasserstoffsuperoxyd glatt zu farblosen Ceroverbindungen reduziert werden, gemäß den Gleichungen:

$$2\,Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 = Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O_2$$

oder

$$2\,Ce(NO_3)_4 + H_2O_2 = Ce_2(NO_3)_6 + 2\,HNO_3 + O_2.$$

Die vollendete Reduktion der Cerilösungen läßt sich leicht durch den Eintritt vollkommener Entfärbung erkennen.

Die genaue Beschreibung des Verfahrens vgl. Bd. I, S. 156.

Anwendung des Verfahrens.

Bei der Bedeutung, welche gegenwärtig die Gasglühlichtindustrie, sowie die dadurch hervorgerufene Industrie der seltenen Erden besitzt, dürfte es von Interesse sein, noch einige Beispiele anzuführen, bei denen sich das Verfahren mit Vorteil verwenden läßt.

---

[1] André Job, C. r. **127**, p. 59—60; C. C. 1898 (2) **2**, S. 504; J. 1898, **1**, S. 671.

[2] S. Z. alyt. 1900, **39**, S. 374.

[3] André Job, C. r. 1899, **128**, p. 178—181; C. C. 1899, **1**, S. 471 bis 472; An. Chim. [7] **20**, p. 205—264; C. C. 1900, **2**, S. 86—87.

1. Glühkörperuntersuchung. Eine größere Anzahl u brauchbar gewordener Glühstrümpfe wurde zerrieben und 6,409 des feinen Pulvers durch längeres Abdampfen mit konzentrie Schwefelsäure aufgeschlossen. Nachdem die Hauptmenge der üb schüssigen Säure abgeraucht und der Rückstand vollkommen kaltet war, wurde derselbe mit etwa 250 ccm kaltem Was übergossen und von Zeit zu Zeit umgerührt. Nach erfolg klarer Lösung wurde die Hauptmenge der noch vorhande freien Säure unter Kühlung durch allmählichen Zusatz von Am niak abgestumpft und schließlich die Lösung im Meßkolben 500 ccm verdünnt.

In je 100 ccm der Lösung (entsprechend 1,2818 g der S stanz) ergab sich — nach weiterem Verdünnen mit etwa 100 Wasser und Oxydation mit Persulfat — der Gehalt an Cero (Ce_2O_3) zu a) 0,0139 und b) 0,0128 g; in der Glühkörperm waren demnach enthalten:

a) 1,08 % Ce_2O_3,
b) 1,00 % Ce_2O_3.

2. Bestimmung des Cergehaltes im Thornitrat. gegenwärtig in den Handel kommenden Thornitratprodukte s meistens cerfrei; Präparate älterer Herkunft enthielten a häufig bestimmbare Mengen von Cer. — In einem aus dem Ja 1895 stammenden Thornitrat fand v. Knorre 0,069 % Ce_2 Drossbach[1] nur 80—85 % ThO_2.

Bei den kleinen Mengen[2] des im Thornitrat enthaltenen C ist es notwendig, zur Analyse mindestens etwa 10 g des Salzes zuwiegen; auch ist es zu empfehlen, die nicht unbeträchtliche Me der Salpetersäure vor der Oxydation mit Persulfat zu entfern indem man die abgewogene Nitratmenge durch Abrauchen Schwefelsäure in Sulfat überführt und dieses in kaltem Wa löst. Die auf 400—500 ccm verdünnte Lösung wird darauf bekannter Weise mit Persulfat behandelt. Auch in so star

[1] Drossbach, J. G. W. 1895, 38, S. 482.

[2] Hintz und Weber (1898) prüften eingehend diese Methode; kleinen Cermengen muß man stark verdünnte Lösungen von H_2O_2 $KMnO_4$ verwenden, es ist deshalb besondere Vorsicht geboten. Benz (1 hält diese Methode in solchen Fällen für ungenau und empfielt für Bestimmung des Cers neben Thorerde das von ihm ausgearbeitete ca metrische Verfahren (S. 158).

Verdünnung scheidet sich beim Sieden leicht Thorsulfat aus und veranlaßt ein starkes Stoßen der Flüssigkeit; dann muß das Erhitzen auf dem Wasserbade vorgenommen werden. Nach dem Erkalten und einigem Stehen der Flüssigkeit löst sich aber das ausgeschiedene Thorsulfat wieder auf, so daß die Titration dadurch nicht weiter beeinflußt wird.

Fluid-Untersuchung. a) 3,3725 g eines zum Imprägnieren der Gewebe dienenden Fluidums wurden zur Trockne eingedampft und der Rückstand stark geglüht; erhalten wurden 0,4964 g Oxyde; das Fluid enthielt demnach **14,72** % Oxyde (ThO_2, CeO_2) in Form von Nitraten gelöst.

b) In 5,6330 g des Fluids wurde nach dem Verdünnen mit etwa 150 ccm Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Oxydation mit Persulfat der Cergehalt in beschriebener Weise ermittelt. Gefunden wurden 0,008855 g Ce_2O_3. In 5,6330 des Fluids sind gemäß der Bestimmung sub a) $5,633 \times 0,1472 = 0,8291$ g Oxyde vorhanden.

Die aus dem betreffenden Fluid hergestellten Glühkörper werden demnach 1,06 % Ce_2O_3 enthalten.

Ferner wurden in 4,9098 g desselben Fluids nach dem Verdünnen mit etwa 200 ccm Wasser 0,007337 g Ce_2O_3 gefunden. Da in der angewandten Menge des Fluids $4,9098 \times 0,1472 = 0,7227$ g Oxyde vorhanden sind, so ergibt sich, daß die daraus hergestellten Glühkörper 1,02 % Ce_2O_3 enthalten werden.

Bestimmung des Cergehaltes im Monazitsand.

Durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Abrauchen schließt man den Monazitsand auf (s. S. 93) und löst den Rückstand in kaltem Wasser. Da der Aufschluß neben Phosphorsäure auch Titansäure enthält und die Gegenwart dieser Säuren bei der Bestimmung des Cers mittels Wasserstoffsuperoxyd störend wirkt (9—10 % das Resultat erniedrigt), ist es nicht zu umgehen, zuerst aus der phosphorsäure- und titansäurehaltigen Lösung die Erden durch Oxalsäure auszufällen.

Das die Sulfate der seltenen Erden, Phosphorsäure, Titansäure usw. enthaltende Filtrat darf vor der Fällung mit Oxalsäure nicht zu weit verdünnt werden, da sonst leicht die Phosphate der seltenen Erden unlöslich ausfallen (um dieselben in Lösung zu halten, muß überhaupt eine reichliche Menge freier

Schwefelsäure vorhanden sein); zweckmäßig fällt man zuers die Hauptmenge der Erden in der nur wenig verdünnten Lösun durch überschüssige Oxalsäure aus und verdünnt darauf ers stärker; hat man zum Schluß genügend verdünnt, so fallen di Erden nach längerem Stehen quantitativ aus, während Phosphor und Titansäure usw. in Lösung bleiben.

Die Oxalate werden nach sorgfältigem Auswaschen durc starkes Glühen in die Oxyde übergeführt und diese letztere durch längeres Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Überschuß zugesetzter Schwefelsäure aufgeschlossen.

Nicht jedesmal löst sich übrigens der erkaltete Sulfatrück stand klar in kaltem Wasser auf; häufig bleibt ein brauner Rück stand ungelöst zurück; man dampft dann unter Zusatz von über schüssigem Wasserstoffsuperoxyd auf dem Wasserbade ein un erhitzt schließlich auf dem Sandbade, bis wiederum Schwefelsäure dämpfe entweichen. Nunmehr löst sich der erkaltete Rückstan in kaltem Wasser nach einiger Zeit klar auf, und nach der Oxy dation mit Persulfat (Bd. I, S. 166) kann der Cergehalt durc Titration mit Wasserstoffsuperoxyd ermittelt werden.

Zweckmäßig ist es, die Sulfatlösung im Meßkolben auf ei bestimmtes Volumen zu verdünnen und der Kontrolle halber d Bestimmung mit aliquoten Teilen mehrfach auszuführen. A diese Weise wurde in einem Monazitsand der Gehalt an Ce_2 zu 20,5 % ermittelt.

Die Knorresche Wasserstoffsuperoxydmethode ist von meh ren Forschern geprüft und als vorzüglich anerkannt worden; m vgl. auch Bd. I, S. 156.

IV. Kolorimetrische Bestimmung von Cer neben Thorium.

Benz (1902) hatte bei seinen Versuchen beständig mit Th oxyd zu tun, das mit geringen, oft nur $^1/_{10}$ mg betragend Mengen Ceroxyd verunreinigt war. Für die Bestimmung derselb konnte höchstens die soeben beschriebene Methode von v. Knor in Betracht kommen, allein auch dieses Verfahren erwies si für diese geringen Mengen Cer als zu unsicher. Dagegen glau Benz (a. a. O.) diesen Zweck auf ziemlich einfache Weise a kolorimetrischem Wege erreicht zu haben.

Durch Aufschließen mit Kaliumpyrosulfat brachte man das mit Cer verunreinigte Thoroxyd wieder in Lösung und fällte dann die Erden mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak aus. Das als dunkelorange gefärbtes Peroxyd ausgefällte Cer erteilte dem ganzen Niederschlag eine gelbe oder orange Färbung. Andererseits bereitete man durch Verdünnen von 20 ccm Cerlösung (= 0,1099 g CeO_2) auf einen Liter eine Lösung, von der 5 ccm 0,55 mg CeO_2 enthielten. Von dieser Lösung pipettierte man in verschiedene Bechergläser 2,5 ccm (= 0,27 mg CeO_2), 5 ccm usw., fügte dazu eine dem Thoriumgehalt der zu untersuchenden Substanz entsprechende Menge einer Thornitratlösung und fällte mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak. Da sich die Färbung des Niederschlags in den Vergleichsgläsern durch ihre verschiedene Intensität ziemlich deutlich unterschied, so konnte durch Vergleichung der Cergehalt der Substanz annähernd bestimmt werden. Für viele Fälle war diese Bestimmung genügend genau.

Um die Bestimmung mit Hilfe des Wolffschen Kolorimeters auszuführen, mußte natürlich eine Fällung der Erden vermieden werden. Dieses erreicht man durch einen Zusatz von Citronensäure. Wird eine verdünnte, geringe Mengen von Cer enthaltende Thornitratlösung nach Zusatz von genügend Citronensäure mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und die Säure dann allmählich abgestumpft, so tritt eine starke Gelbfärbung auf, ohne daß Thoroxyd gefällt würde. Die Färbung bleibt einige Stunden konstant, um dann allmählich auszubleichen. Gestützt auf diese Tatsache, bestimmte Benz den Cergehalt wie folgt:

Das cerhaltige Thoroxyd (0,0399 g) wurde durch Schmelzen mit Pyrosulfat und Behandeln der Schmelze mit Salzsäure in Lösung gebracht, mit Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und von den Filterfasern durch Filtration getrennt. Zum Filtrat setzte man eine abgemessene (vorher ausprobierte) Menge Citronensäure und Wasserstoffsuperoxyd, neutralisierte hierauf mit Ammoniak und brachte die Lösung in einem der Glaszylinder auf 100 ccm. In dem anderen Zylinder pipettierte man 5 ccm der verdünnten Cerlösung (= 0,00055 g CeO_2) und eine den 0,0399 g ThO_2 annähernd äquivalente Menge einer cerfreien Thornitratlösung, fügte die gleiche (beim ersten Zylinder angewandte) Menge Citronensäure, Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak hinzu und verdünnte auf 100 ccm. Nach dem Ab-

fließenlassen der Flüssigkeit im ersten Zylinder auf 25 ccm war Farbengleichheit erreicht. Somit befanden sich darin

$$^{100}/_{25} \cdot 0{,}55 \text{ mg} = 2{,}2 \text{ mg } CeO_2.$$

Bestimmung des Praseodyms.

Durch Glühen von Praseodymsalzen an der Luft bildet sich bekanntlich ein Superoxyd — PrO_2 —, welches beim starken Erhitzen wieder Sauerstoff abgibt und in das grüne Oxyd übergeht mit Salzsäure gibt es Chlor wie das Cer, mit anderen Säuren Sauerstoff ab.

Auf Grund dieser Eigenschaften sind die folgenden Methoden zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs entstanden.

1. Durch Reduktion im Wasserstoffstrome.

Die gewogene Substanz wird im Platinschiffchen im Verbrennungsrohr bei möglichst hoher Temperatur[1] im Strome von reinem, luftfreiem Wasserstoff reduziert. Nach v. Scheele (1898, S. 322—323) ist hierzu Weißglühhitze erforderlich. Man wägt und reoxydiert dann bei einer zwischen 400° und 500° liegenden Temperatur.

Meyer und Koss (1902, S. 3743) fanden bei der Reduktion eines reinen Praseodymsuperoxyds 2,97—3,05 %, bei der Oxydation 2,94 % — also im Mittel 2,987 % aktiven Sauerstoff. Schottländer (1892) fand bereits zehn Jahre früher durch Reduktion im Wasserstoffstrome 3,06 %.

[1] Die Temperatur muß bedeutend höher sein, als diejenige, welche ein gewöhnlicher Verbrennungsofen liefert. Deswegen verwendete v. Scheele (1898, S. 321—322) eine Methode, die von Penfield (Z. an. 7, S. 22) für Wasserbestimmung in Mineralien benutzt wurde. Das Schiffchen befindet sich in einer schwer schmelzbaren Röhre, die in- und auswendig mit Platinblech bekleidet und in Kohlen eingelegt ist. Hierauf wurde die Glasröhre unter Anwendung des Gebläses bis zur Weißglut erhitzt und Wasserstoff durchgeleitet. Das Wasserstoffgas, aus Zink und Salpetersäure erhalten, wurde mit $CaSO_4$, NaOH und $AgNO_3$ gut gereinigt und getrocknet, zuerst mit konzentrierter Schwefelsäure und darauf durch ein U-förmiges Rohr und einen Chlorcalciumturm geleitet. Wegen der Bestimmung der Zusammensetzung des Superoxyds wurde das bei der Reduktion gebildete Wasser durch ein Chlorcalciumrohr aufgenommen und die Kohlensäure, die von dem Superoxyde zurückgehalten wurde, in einem Kaliapparat aufgefangen.

v. Scheele (1898, S. 325) behauptet, daß Praseodymsuperoxyd einmal zu Pr_2O_3 reduziert, nicht wieder vollständig zu PrO_2 oxydiert wird.

2. Maßanalytisch.

a) Auer v. Welsbach (1885) bestimmte den Sauerstoffgehalt des Praseodymsuperoxyds jodometrisch nach Bunsen, wie dieses S. 145 für Cer beschrieben wurde, und berechnet die Formel R_4O_7. Auf den Sauerstoffgehalt des Sesquioxyds bezogen, gibt diese Formel einen Mehrgehalt von nur 2,33 Teilen Sauerstoff an, auf 100 Teile Superoxyd berechnet. Schottländer fand durch Reduktion 3,06, was unter Annahme des Atomgewichts Welsbachs der Formel R_6O_{11} entspricht, und v. Scheele (1898, S. 323) sogar 4,54 (für PrO_2 berechnet 4,64; Atg. = 140,5).

Meyer und Koss (1902, S. 3743) analysierten jodometrisch das Praseodymsuperoxyd mit konzentrierter Salzsäure — ohne Zusatz von Jodkali — im Bunsenschen Apparat und erhielten 2,95—2,97 aktiven Sauerstoff, Resultate, welche sich mit denjenigen der Reduktion im Wasserstoffstrome deckten. Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich ein Gehalt des Präparates von 64,4 PrO_2. Es konnte dieses daran liegen, daß bei der für die Oxydation angewandten Temperatur schon ein Teil des Superoxyds zersetzt wird. Einerseits hat aber bereits Brauner nachgewiesen, daß 440° das Temperaturmaximum für die Superoxydbildung darstellt, andererseits haben Meyer und Koss sich selbst überzeugen können, daß auch bei niedrigeren Temperaturen keine besseren Resultate erzielt werden. Auch der Grund einer großen Lanthanverunreinigung war hinfällig, da der Reinheitsgrad des Präparats bestimmt war — es konnten nur sehr geringe Menge Lanthan zugegen sein.

Es bleibt also nur die Annahme übrig, daß auch hier, wie in den von Marc (1902) beobachteten Fällen, schon die Gegenwart geringer Mengen von Lanthan den Oxydationsgrad des Praseodymoxyds stark herabdrückt.

Um diese Ursachen aufzuklären, haben Marc, Meyer und Koss synthetische Gemenge von Cer-, Lanthan-, Neodym- und Praseodym jodometrisch untersucht. Aus den Resultaten ergibt sich, daß bei Gegenwart von Cerdioxyd das Praseodymoxyd, welches für sich allein nicht höher oxydiert wer-

den konnte, als bis zu einem Maximalgehalt von 64,4 PrO_2, fast vollständig aktiviert, d. h. in PrO_2 übergefüh wird. Wie Marc seine Bestimmungen ausführte, wurde bere unter Cerbestimmung beschrieben (S. 146).

Während dieses eine Bestätigung der Marcschen Result ist, konnten Meyer und Koss als Grund für die braune Far des Didymoxyds nicht die Gegenwart geringer Mengen Cer a nehmen, wie dieses Marc tut, sondern erklären das Variier der Oxydfarbe durch das Wechseln des Verhältnisses von Pr seodym zu Neodym.

1882 (S. 18) fand bereits Brauner, daß die jodometrisc Methode zur Bestimmung des Didymsuperoxyds sich nicht eign

Zu bemerken ist, daß ein großer Unterschied zwischen d Sauerstoffgehalt des Superoxyds, aus Oxalat dargestellt und d aus Nitrat gewonnenen existiert, was dadurch leicht erklärt wi daß das Nitrat bei viel höherer Temperatur als das Oxalat z legt wird (v. Scheele 1898, S. 323).

b) Cleve hat in seinem reinen Didymoxyd von 1885 Sauerstoffmenge, welche bei Einwirkung von Säuren entfernt wi durch Auflösen des Superoxyds in einer schwefelsauren Lösu von Ammoniumferrosulfat und Titrieren des unoxydierten Fer salzes mit Kaliumpermanganat zu 0,74—0,90 T. O auf 100 Di_2O_3 bestimmt.

In reinem Praseodymsuperoxyd, in derselben Weise v Cleves Didymsuperoxyd dargestellt, hat v. Scheele (1898, S. 3 bis 325; 1901, S. 55) bei Anwendung derselben Methode bei B stimmung des Sauerstoffes 2,52 % O oder 2,80 T. Sauerstoff a 100 T. Pr_2O_3 gefunden. Hieraus berechnet man die Menge Pr_2 in dem Didymoxyd von Cleve zu 28,5 %.

Daß indessen die Methode nur approximativ richtig ist, ge aus v. Scheeles (1898) ausgeführten Analysen des Praseody superoxyds hervor.

c) Das Superoxyd oxydiert auch eine salzsaure Lösung v Zinnchlorür nicht vollständig. Diese Methode, um den Sup oxydsauerstoff zu bestimmen, ist von v. Pechmann und Vanin bei einigen organischen Superoxyden verwendet. Dabei verfi v. Scheele (1898, S. 325) so, daß die Verbindung mit ei

[1] v. Pechmann und Vanino, Darstellung von Acylsuperoxyd Ber. 1894, 2, 27, S. 1510.

Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt erhitzt, mit Salzsäure sauer gemacht und darauf nicht oxydiertes Salz mit Jodlösung titriert wurde.

Aus den Analyseresultaten geht jedoch hervor, daß die Zinnchlorürlösung noch unvollständiger als die Lösung von Ammoniumferrosulfat oxydiert wird.

3. Spektralanalytisch.

Muthmann und Stützel haben auch versucht, Praseodym und Neodym mit Hilfe der Absorptionsspektra quantitativ zu bestimmen; im Orthit und Cerit fanden diese Chemiker die Proportion Nd : Pr = 2 : 1.

Bei vergleichender Prüfung der Absorptionsbänder von einem Cleveschen Didymchlorid und v. Scheeleschen Praseodymchlorid hat Forsling gefunden, daß das Didym von Cleve bis 30 % Praseodym enthielt, ein Ergebnis, welches mit demjenigen von Muthmann und Stützel ziemlich gut übereinstimmt (v. Scheele 1901, S. 55).

Die Methode befindet sich im Abschnitt „Spektralanalyse“ beschrieben.

Bestimmung des Thoriums.

Mit Gray[1] bezeugt Drossbach[2], daß die in den Lehrbüchern vorhandenen Analysen von thoriumhaltigen Mineralien in den meisten Fällen unrichtig sind. Teilweise ist der Gehalt an Thoroxyd viel zu hoch angegeben, teilweise sind Mineralien als thorfrei bezeichnet, welche nicht unerhebliche Mengen dieser Erde enthalten. Der Grund liegt darin, daß zuverlässige analytische Methoden zur quantitativen Trennung der seltenen Erden zu jener Zeit nicht veröffentlicht waren. Um so mehr muß es Wunder nehmen, daß es immer Autoren gab, welche solche Analysen veröffentlichten und bis auf ein tausendtel Prozent genaue Angaben machten, wo doch die Versuchsfehler oft 5—10 % betragen mögen. Viele der in der Literatur erwähnten Monazitanalysen sind auf die Weise ausgeführt worden, daß alles in Alkalicarbonaten Lösliche als Thorerde berechnet und immer alles durch Kalium-

[1] Gray, Chem. Ztg. 1895, S. 705.
[2] Drossbach, J. G. W. 38, S. 481 und 582.

sulfat nicht Fällbare als Yttrium- Erbiumoxyd, der Rest als Ceritoxyde angeführt wurde.

Seit 1896/97 gelangt fast ausschließlich die von Fresenius, Hintz und Weber vorgeschlagene, auf den älteren, meist von Bunsen angegebenen Reaktionen basierende Methode zur Anwendung. Dieselbe eignet sich vorzüglich für thorreiche Produkte; für die Analyse der Monazite dürfte die von Benz ausgearbeitete Wasserstoffsuperoxydmethode allen Ansprüchen genügen.

Schon bei flüchtiger Durchsicht der Analysen-Literatur hat man Gelegenheit, Thoriumbestimmungen kennen zu lernen, die unverantwortlich genannt werden müssen. Der eine bestimmt alles durch Oxalsäure Fällbare als Thorium; ein zweiter ist gewissenhafter und zieht aus dem Oxalatgemenge das Thorium durch Ammoncarbonat aus; ein dritter neutralisiert die Ammoncarbonatlösung mit Oxalsäure, erhält somit eine Ammonoxalatlösung, in der sich neben Thoriumoxalat nur wenig Verunreinigungen vorfinden. Glaser (1896) neutralisiert die Schwefelsäurelösung des Monazits, fällt mit oxalsaurem Ammon usw. und bewirkt die Trennung des Thors aus den neuerdings durch Glühen der Oxalate erhaltenen und in Schwefelsäure gelösten Oxyde durch heißes Fällen mit überschüssigem Ammonoxalat unter Zusatz von Acetat.

Da hierbei die Hauptmasse des Thoriums als Doppelsalz in den Niederschlag eingeht, findet Glaser in Handelsmonaziten 1,19—2,32 % ThO_2, statt 4,1—8 %. Letzterer Prozentsatz gilt für gut aufbereitete Nordcarolinamonazite (Drossbach 1901).

Man vergegenwärtige sich vor allem die Identitätsreaktionen des Thoriums: Fällbarkeit durch freie Oxalsäure, auch aus stark saurer Läsung als Oxalat; Löslichkeit des Hydrates und Oxalates in Alkalicarbonaten; Löslichkeit des Oxalates in Alkalioxalaten und Acetaten; Unlöslichkeit des Kaliumdoppelsulfates in Kaliumsulfatlösung; Fällbarkeit durch unterschwefligsaure Salze in der Wärme, sowie als basisches Acetat; Fällbarkeit durch Wasserstoffsuperoxyd; Fehlen jedes Absorptions- und Emissionsspektrums. Durch diese Reaktionen unterscheidet sich das Thorium ausreichend von allen anderen Elementen, so daß seine Bestimmung heute zu den leichteren Aufgaben zählt.

A. Thiosulfatmethode.

Diese im Abschnitt „Trennungsmethoden" Bd. I, S. 164 ausführlich beschriebene Methode soll nach Drossbach (1901) fast ausschließlich in der Analyse der seltenen Erden Anwendung finden und sich namentlich für thorreiche Produkte eignen. Am eingehendsten befaßten sich hiermit Fresenius, Hintz und Weber (1896, 1897, 1898), welchen wir ein für die Glühkörper- und Thornitratanalyse bestimmtes, jedoch weitläufiges Verfahren verdanken. Es besteht im wesentlichen darin, daß der erste durch Natriumthiosulfat erzeugte Niederschlag mit Salzsäure wieder in Lösung gebracht und ein zweites Mal mit Thiosulfat gefällt wird. Aus den vereinigten Filtraten werden die Erden mit Ammoniak abgeschieden, gelöst und wiederum der Thiosulfatfällung unterworfen. Die Versuche erstreckten sich ohne Ausnahme auf Gemische von Thorium und Cerium im Verhältnis der Glühkörper — ca. 99 T. ThO_2 + 1 T. CeO_2.

Benz (1902) prüfte die Thiosulfatmethode auf die Brauchbarkeit für die Thoriumbestimmung im Monazitsande, der bekanntlich entgegengesetzte Mengenverhältnisse aufweist. Auch hier liefert diese Methode durchaus befriedigende Resultate. Wiederholt kam es vor, daß die Lösung des Ammoniakniederschlages nach dem Eindampfen, Befeuchten mit Salzsäure und Wiederaufnehmen in Wasser beim Erhitzen basisches Salz absetzte. Es ist deshalb ratsam, die Lösung vor dem Natriumthiosulfatzusatz stets zum Kochen zu erhitzen und sich zu überzeugen, daß hierbei keine Trübung eintritt. Als andere Nachteile der Methode hebt Benz das schlechte Filtrieren und die Unmöglichkeit, infolge der reichlichen Schwefelabscheidung einen geringen Thorerdeniederschlag ohne weiteres zu erkennen, hervor. Der Hauptübelstand ist jedoch die Weitläufigkeit des Verfahrens, das für eine einzige Thoriumbestimmung mindestens drei Thiosulfatfällungen und eine Ammoniakfällung notwendig macht. Weitere Untersuchungen über die quantitative Bestimmung des Thoriums waren deshalb wohl gerechtfertigt, um so mehr, als es den Bemühungen Benz' gelang, mittels der Wasserstoffsuperoxydmethode, welche bereits ausführlich auf Bd. I, S. 156 beschrieben wurde, die Thoriumbestimmung ganz bedeutend zu vereinfachen.

B. Wasserstoffsuperoxydmethode.

Versetzt man 20 ccm einer neutralen Thornitratlösung (= 0,0443 g ThO_2) mit Salmiaklösung, verdünnt auf ca. 100 ccm und fällt in der Wärme (bei ca. 60°) mit 10 ccm (2,3—2,5 %) Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man eine Thoriumfällung, die quantitativ ist; es muß besonders hervorgehoben werden, daß dieses nur bei neutralen oder schwach sauren Lösungen (auf 50 ccm Flüssigkeit 1 ccm Salpetersäure 1 : 10) der Fall ist. Nach dem Abfiltrieren breitet man das Filter samt dem Niederschlag auf einer Glasplatte aus, spült letztern mit heißem Wasser in eine Porzellanschale und spritzt das Filter wiederholt mit heißer Salzsäure (1 : 2) und Wasser ab. Nachdem der Niederschlag gelöst, fällt man mit Ammoniak, verbrennt und glüht im Platintiegel. Beim direkten Glühen des Thorperoxydes würde alles zerstäuben. Man wickelt deshalb den etwas getrockneten Niederschlag in das Filter und verbrennt ihn bald in der Platinspirale, bald im Platintiegel. Auf diese Weise kann man die Ammoniakfällung umgehen und erhält trotzdem vollständig mit derselben identische Resultate. Bei einer Thoriumbestimmung hat man also diese Angaben zu befolgen, um einwandsfreie Resultate zu erhalten.

1. Thoriumbestimmung im Monazitsande nach Benz.

0,5 g gebeutelter Monazitsand werden mit 0,5 g Fluornatrium im Platintiegel innig gemischt und mit 10 g Kaliumpyrosulfat bei aufgelegtem Deckel allmählich bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Es geschieht dieses am besten so, daß man den Platintiegel mittels Asbestring in einem geräumigen Porzellantiegel befestigt. Nach beendeter Gasentwicklung erhitzt man noch ca. 15 Minuten über freier Flamme zum schwachen Glühen, worauf die Schmelze mit Wasser und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade ausgelaugt wird. Nach dem Absetzen filtriert man ab, kocht den Rückstand nochmals mit etwas konzentrierter Salzsäure, verdünnt und filtriert wieder. Im Filtrat (ca. 300 ccm) stumpft man die freie Säure durch Ammoniak größtenteils ab — man gehe hierbei aber eher nicht zu weit und hüte sich, eine bleibende Fällung hervorzurufen, da eine solche nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist — und trägt in die zum Sieden erhitzte Lösung 3—5 g festes Ammonoxalat ein, wobei tüchtig mit einem

Glasstab gerührt wird. Die Oxalate setzen sich sofort als grobkörniger Niederschlag ab. Man prüft stets, ob ein weiterer Zusatz von Ammonoxalatlösung keine Fällung mehr erzeugt. Nach dem Stehen über Nacht filtriert man ab und spült die Oxalate mit möglichst wenig Wasser in eine Porzellanschale, spritzt das Filter wiederholt mit heißer konzentrierter Salpetersäure und Wasser ab und dampft bis beinahe zur Trockne ein. Nun fügt man erst einige Kubikzentimeter konzentrierte reine und sodann ca. 20 ccm rauchende Salpetersäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase und stellt die Schale auf das Wasserbad. Nach kurzer Zeit kommt die Reaktion in Gang. Nachdem die Gasentwicklung vollständig beendet, spült man Uhrglas und Wandungen der Schale sorgfältig ab und dampft zur Trockne ein. Um alle freie Salpetersäure zu vertreiben, wird mit etwas Wasser nochmals eingedampft und hierauf von den Unreinigkeiten in das für die Wasserstoffsuperoxydfällung bestimmte Becherglas filtriert. Man verdünnt auf ca. 100 ccm mit Ammonnitratlösung und Wasser und fällt nach dem Erwärmen auf 60—80° die beinahe neutrale Lösung mit 20 ccm destilliertem Wasserstoffsuperoxyd (2,3%).

Der durch Spuren von Cerperoxyd hellgelb gefärbte Niederschlag wird sofort nach dem Absetzen filtriert, mit heißem ammonnitrathaltigem Wasser ausgewaschen und halbgetrocknet direkt im Platintiegel verbannt.

Benz erhielt bei dem ihm zur Verfügung stehenden Monazitsande im Mittel 4,60% ThO_2, welches Resultat mit demjenigen der Thiosulfatmethode sehr gut übereinstimmte.

Die Kombination der Wasserstoffsuperoxydmethode mit dem direkten Umwandeln der Oxalate in Nitrate (S. 59) vereinfacht die Thoriumbestimmung außerordentlich, denn sie macht alle Zwischenoperationen, wie Einäschern und Glühen der Oxalate, Abrauchen der Oxyde mit Schwefelsäure entbehrlich.

Eine vollständige Analyse eines so kompliziert zusammengesetzten Mineralgemenges wie der Monazitsand (s. S. 92) wird kaum verlangt werden und ist auch kaum durchführbar. Nachdem sich außerdem die Verunreinigungen des brasilianischen Monazits meist auf Quarz, Chromeisenstein, Magneteisenstein und Zirkon belaufen, dürfte in den meisten Fällen die Bestimmung der Hauptbestandteile genügen. Zu einer Zeit, als man noch keine exakte Bestimmungsmethode für Thorerde kannte, schlug

Drossbach 1895 (S. 581) die folgende Methode als einheitlich vor; dieselbe genügte dem bekannten Forscher, obwohl er meh als 100 Sandproben zu untersuchen hatte.

Man verfährt, wie bei der soeben beschriebenen Bestimmun des Monazitsandes und benutzt das Gemenge der Ceritoxyde zu weiteren Untersuchung. Das Gemenge der seltenen Erden wir mit Kohle innig gemischt und im Chlorstrome erhitzt. Es ver flüchtigt sich wesentlich Thoriumchlorid, während die Metalle de übrigen Erden (Ceriterden) als schwer flüchtige Chloride zurück bleiben. Das so gewonnene Thoriumchlorid (man verwende 20—50 Monazit) wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösun neutralisiert und das Thoriumoxyd nach Lecoq de Boisbau dran (Bd. I, S. 202) durch Kochen mit Kupferoxydulhydrat gefäll Durch nochmaliges Lösen des ausgewaschenen Niederschlages i verdünnter Salzsäure, Fällen des Kupfers mit Schwefelwasserstof Fällen der Thorerde mit Oxalsäure, Filtrieren, Waschen un Glühen erhält man reines, schneeweißes Thoriumoxyd. Solle die übrigen Oxyde des Monazits bestimmt werden, so fällt ma die vom Thorerdeniederschlag abfiltrierte Lösung mit Oxalsäur und vereinigt den Niederschlag mit der Hauptmenge der Ceri erden bezw. Oxalate, die durch Glühen in Oxyde übergeführ werden.

In den Laboratorien der Fabriken, die sich mit der Her stellung von Thoriumnitrat befassen, macht man gewöhnlich vo dem Ankaufe der Ware einen fabrikatorischen Versuch mit 1 bis 20 kg Rohmaterial und ermittelt dadurch die daraus zu ge winnende Menge von Thoriumnitrat. Zweckmäßig ist auch ein Phosphorsäurebestimmung; guter Monazitsand muß ca. 20% Phos phorsäure enthalten.

Die Hamburger Importeure des Monazitsandes fügen ihre Offerten regelmäßig die Angabe des Thoroxydgehaltes bei, jedoc ist zu bemerken, daß „Monazitsand" immerhin ein dehnbar Begriff ist und von zwei Sanden mit gleichem Gehalt der ein event. leichter und billiger zu einem reinen Thorpräparat führ als der andere. Es empfiehlt sich daher obiger Versuch m größeren Mengen.[1]

Als Anhaltspunkt für eine event. vollständige Analyse d

[1] Wenghöffer, B. Pharm. 1897, Heft 3, S. 88; G. Lunge, Chemisc technische Untersuchungsmethoden 1900, II, S. 337.

Monazitsandes diene der Abschnitt Trennung der seltenen Erden von anderen Metallen (S. 1 u. 134) und die nachfolgende Untersuchung des käuflichen Thoriumnitrats; jedenfalls dürften diese Angaben zuverlässiger sein als diejenigen Glasers über den Analysengang des Monazitsandes.

2. Quantitative Untersuchung des Thornitrats des Handels nach Fresenius und Hintz.

1. 100 g des Thornitrats wurden in Wasser gelöst und die auf 10 l verdünnte Lösung nach dem Zusatz von unterschwefligsaurem Natrium zum Kochen erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser vollständig ausgewaschen und mit Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Der hierbei ungelöst bleibende Schwefel wurde verbrannt, die Asche mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen, die Schmelze in Wasser und Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt; den abfiltrierten und gut ausgewaschenen Niederschlag löste man in Salzsäure und vereinigte die erhaltene Lösung mit der Hauptlösung. Hierauf dampfte man ein und nahm den Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure auf; nach dem Verdünnen der Lösung auf 10 l wurde nochmals mit unterschwefligsaurem Natrium gefällt, der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen.

Die bei der ersten und zweiten Fällung mit Thiosulfat erhaltenen Filtrate wurden getrennt mit Ammoniak gefällt, die Niederschläge abfiltriert, vollständig ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und die vereinigten Lösungen verdampft. Den Rückstand nahm man mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure auf und [1] erhitzte die Lösung nach dem Thiosulfatzusatz zum Kochen; der entstandene geringe Niederschlag wurde abfiltriert und vollständig ausgewaschen.

---

[1] Bei späteren Versuchen fanden Hintz und Weber (1897, S. 685), daß man den Ammoniakniederschlag der zweiten kleinen Thiosulfatfällung im Oxalate, durch Lösen in Säure und Fällen der säurefreien Lösung mit Oxalsäure, umwandeln und diese durch Ausziehen mit oxalsaurem Ammon von dem geringen Thorerdegehalt befreien kann. Die sich ergebende Auflösung von oxalsaurer Thorerde in oxalsaurem Ammon soll man im Hinblick auf die geringe Menge Thorerde nicht direkt mit Ammon fällen, sondern zunächst eindampfen, den Rückstand schwach glühen und dann erst nach dem Lösen den zu wiegenden Ammonniederschlag fällen, welcher erfahrungsgemäß stets noch Spuren von Ceroxyd enthält.

2. Die beiden letzten durch Fällung mit unterschweflig-saurem Natrium erhaltenen Niederschläge wurden in Salzsäur gelöst, der ungelöst bleibende Schwefel verbrannt und mit de Asche in gleicher Weise verfahren wie oben. Die Lösung wurd stark verdünnt und in der Wärme mit Oxalsäure gefällt, nac längerem Stehen (nach zwei Tagen) der Niederschlag abfiltriert un ausgewaschen.

3. Die von dem in 2. durch Oxalsäure erhaltenen Niede schlag abfiltrierte Flüssigkeit wurde verdampft, in dem Rückstan durch Glühen die Oxalsäure zerstört, das dann noch Verbleibenc in Salzsäure gelöst und die schwach salzsaure Lösung mit Oxa säure versetzt. Hierbei bildete sich ein geringer Niederschla welcher abfiltriert und mit der ersten Oxalsäurefällung vereini wurde. Man verdampfte das Filtrat, zerstörte durch schwach Glühen des Rückstandes die Oxalsäure, löste den Rückstand i Salzsäure und verdampfte die Lösung zur Trockne. Der Rüc stand wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit einigen Tropfe Flußsäure versetzt.

Da sich hierbei kein Niederschlag bildete, wurde die Lösur nach Zufügen einiger Tropfen Schwefelsäure verdampft, mit Wass verdünnt und mit Ammoniak versetzt. Es ergab sich nur e sehr geringer, zum größten Teil aus Eisenoxydhydrat bestehe der Niederschlag, in welchem auf mikrochemischem Wege (Bd. S. 104) Zirkonerde deutlich nachgewiesen werden konnte. Hie bei wurde die Lösung des Niederschlages auf einem Objektträg verdunstet, ein Tropfen Wasser und ein Tropfen einer Lösur von saurem oxalsaurem Kali zugefügt und nach nochmaligem Ve dunsten unter dem Mikroskope die für das Zirkon-Kaliumoxal charakteristischen Kryställchen beobachtet.

4. Das in 1. nach der dritten Fällung mit unterschwefli saurem Natrium erhaltene Filtrat wurde mit Ammoniak gefäll der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, in Salpetersäure g löst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand m Wasser aufgenommen.

Die hierbei ungelöst bleibende Kieselsäure wurde abfiltrie ausgewaschen, geglüht und gewogen. Es ergaben sich 0,0428 Kieselsäure.

Zur Identifizierung wurde die Kieselsäure mit kohlensaure Natrium geschmolzen und aus der Lösung der Schmelze dur Eindampfen mit Salzsäure zur Trockne nochmals abgeschiede

Die nach dem Abfiltrieren der Kieselsäure erhaltene Lösung der Nitrate wurde in der Wärme mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag, welcher eine deutlich violette Färbung erkennen ließ, wurde abfiltriert und ausgewaschen. Derselbe zeigte bei spektroskopischer Prüfung ein starkes Neodymspektrum. Nach dem Glühen des Niederschlages ergaben sich 0,1395 g.

5. Der gewogene Niederschlag wurde mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen, die Lösung der Schmelze mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung wurde mit kohlensaurem Natron annähernd neutralisiert, essigsaures Natrium und etwas freie Essigsäure hinzugefügt, mit unterchlorigsaurem Natrium versetzt und zum Kochen erhitzt. Der hierbei entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und die Lösung nochmals in der gleichen Weise mit unterchlorigsaurem Natrium gefällt. Der nun erhaltene Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wieder in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak niedergeschlagen, abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Es wurden 0,0486 g Cerdioxyd erhalten. Nachdem wir heute die vorzügliche Knorresche Methode (Bd. I, S 156) zur Bestimmung des Cers besitzen, dürfte die von Fresenius und Hintz angewandte Poppsche Methode nicht mehr in Betracht kommen.

Zur Identifizierung wurde das Cerdioxyd mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen, wobei die Schmelze sich gelb färbte.

Die Lösung der Schmelze lieferte mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd (s. Bd. I, S. 152) einen hellbraunroten Niederschlag.

6) Die in 5. bei der Fällung mit unterchlorigsaurem Natrium erhaltenen Filtrate wurden mit Salzsäure angesäuert, gekocht und mit Ammoniak versetzt. Der sich bildende Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen und in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen und mit einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat versetzt. Der sich bildende Niederschlag wurde nach längerem Stehen abfiltriert und mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen.

Das Filtrat wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und nochmals mit Ammoniak niedergeschlagen. Der nun erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Es ergaben sich 0,0373 g.

Der Niederschlag mußte nach seinem ganzen Verhalten, wi
sich solches aus dem gesamten Gang der Analyse ergibt, al
Ytterde (Ytteriterden) betrachtet werden. Um dieses weiter zu
bestätigen, wurde der gewogene Niederschlag in Salzsäure gelös
und die Lösung mit Weinsteinsäure und Ammon versetzt. Hierb
bildete sich nach kurzem Stehen ein Niederschlag.

Durch diese Reaktion sowie durch die Löslichkeit der K
liumdoppelsulfate in einer gesättigten Lösung von schwefelsaure
Kali unterscheiden sich die Ytteriterden in charakteristisch
Weise von den anderen Erden.

7. Der Niederschlag, welcher sich in 6. bei der Fällung m
schwefelsaurem Kali gebildet hatte, wurde nach dem Auswasch
in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst, die Lösung m
Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen u
mit Salpetersäure wieder in Lösung gebracht. Die Lösung wur
verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösu
mit Oxalsäure gefällt und der erhaltene Niederschlag abfiltrie
ausgewaschen, geglüht und gewogen. Es ergaben sich 0,0521
welche aus Neodym und Lanthanoxyd bestehen konnten, d
aber in Anbetracht des beobachteten starken Neodymspe
trums wohl im wesentlichen als Neodymoxyd betrachtet werd
durften.

8. Das Filtrat der Fällung durch Oxalsäure in wäßrig
Lösung (siehe 4.) wurde zur Trockne verdampft, der Rücksta
geglüht, mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Amm
gefällt. Der erhaltene iNederschlag, welcher aus Eisenoxy
hydrad bestand, wurde abfiltriert, geglüht und gewogen. Es e
gaben sich 0,0123 g Eisenoxyd.

Uran konnte in dem Niederschlag nicht nachgewiesen werde

9. Die Flüssigkeit, welche in 1. im Filtrat der ersten Thi
sulfatfällung von dem durch Ammoniak gefällten Niederschla
abfiltriert worden war, wurde mit Salzsäure versetzt und etw
eingedampft. Der sich abscheidende Schwefel wurde abfiltrie
ausgewaschen und verbrannt. Es ergaben sich hierbei 0,0080
Rückstand, welche sich bei weiterer Prüfung als Kieselsäure e
wiesen. Das Filtrat lieferte mit oxalsaurem Ammon gefällt us
0,0110 g Kalk; derselbe erwies sich bei spektroskopischer Prüfu
als frei von Strontium und Baryum.

In der vom oxalsauren Kalk abfiltrierten Flüssigkeit wur
schließlich noch eine geringe Menge Magnesia 0,0013 g bestimm

Der Glührückstand des Thornitrats ergab sich zu 46,42 %. Bringt man von dieser Zahl die Summe der bestimmten Verunreinigungen in Abzug, so ergibt sich für Thorerde 46,2066 g.

Die Resultate dieser Analyse sowie diejenigen weiterer vier Analysen käuflichen Thoriumnitrats befinden sich zum Vergleich in folgender Tabelle zusammengestellt.

Firma	Unbenannt[1] 1901	Unbenannt[2] 1901	R. Merck[3] August 1895	E. de Haën[4] März 1895	E. de Haën[5] Juli 1895
Glührückstand	48,390	48,320	47,59	46,42	45,11
Eisenoxyd	0,007	—	—	0,012	—
Ceriumoxyd	0,013	0,014	0,088	0,046	0,091
Yttererde	0,002	0,002	0,143	0,037	0,007
Lanthanoxyd, Didymoxyd	0,014	0,020	0,094	0,052	0,066
Zirkonoxyd	—	—	—	Spur	—
Kalk	0,080	0,170	—	0,011	—
Magnesia	0,011	0,049	—	0,001	—
Kali + Natron	0,012	0,012	—	—	—
Kieselsäure	—	—	—	0,051	—
Phosphorsäure	0,007	—	—	—	—
Salpetrig. S.	3,800	1,900	—	—	—
Salpetersäure	34,760	35,410	—	—	—
Wasser und event. vorhandene nicht bestimmte Säuren			52,414	53,582	54,894
SO_3	0,85	2,4	—	—	—
Thoroxyd	48,02	47,82	47,26[6]	46,206	44,941[6]

Witt (1897) hat nach dieser Methode ebenfalls käufliches Thornitrat analysiert und vermochte sehr geringe Cermengen zu isolieren; Drossbach (1901) verwendete sie für gleiche Zwecke.

Das Endergebnis derartiger Untersuchungen ist also in der

[1] und [2] Die beiden Analysen wurden im Schmidtschen Laboratorium in Wiesbaden nach den Methoden von Fresenius, Hintz und Weber ausgeführt; Drossbach (Z. agw. Heft 26) fand jedoch noch SO_3 und in 2. sogar 2,5 % Thoriumoxalat.

[3], [4] und [5] Fresenius und Hintz, Z. alyt. 1896, **35**, S. 533, 537 u. 541.

[6] In dieser Zahl sind die nicht bestimmten feuerbeständigen Verunreinigungen, wie Kalk, Magnesia usw. einbegriffen.

Regel ein sehr unerfreuliches, indem man Beimengungen, v
Art sie immer sein mögen, in den geringen Mengen fe
wie sie ein Handelsthoriumnitrat unter normalen Fabrik
bedingungen zeigen kann, denn die Versuche von Hintz, I
bach (1901) u. a. haben gelehrt, daß solche ohne jeden
sind (s. Böhm, Das Gasglühlicht — Einfluß der verschi
Körper auf den Glühstrumpf). Nicht berücksichtigt sind
einige nicht näher definierte seltene Erden. Nur wenn d
mengungen erheblich sind, 0,5—2 %, macht sich vereinzelt e
fluß geltend. Schwermetalle wirken meist nur vorüber
störend, da sie bald verflüchtigt werden. Feuerfeste Oxyde
häufig die Anfangsleuchtkraft nicht, wohl aber sinkt die
und somit Formbeständigkeit der Glühkörper. Nach Dros
(a. a. O.) stört Zirkonoxyd bei 0,5 % bereits sehr stark,
aber kaum in Frage, denn obwohl der Monazit Zirkon enthä
dieser doch nicht mit aufgeschlossen (Penfield); außerdem
auch die geringen Mengen Zirkonerde nicht mit dem Thorium
In größeren Mengen stören Kalk, Magnesia, Phosphorsäu
Schwefelsäure. Die Bestimmung der letzteren gelingt nich
mit Chlorbaryum. Man fällt das Nitrat mit Natronlauge, d
andauernd, filtriert und bestimmt die SO_3 im Filtrat (
bach). Schwefelsäure wirkt nur dann störend, wenn stark b
Oxyde zugegen sind.

Wenn nun trotzdem die verschiedenen Handelsnitrat
wechselnden Gebrauchswert besitzen, die daraus herge
Glühkörper zwischen 60 und 120 Hk bei 35 mm Dru
115 Liter Gaskonsum zeigen (das bisher erreichte M
scheint nicht 145 Hk überschritten zu haben), so ergibt s
fort, daß die aus den eingangs erwähnten Analysen ersich
Verunreinigungen nicht die Ursache der auffallenden Versc
heit der verschiedenen Nitrate sein können.

Bei der Untersuchung eines in bezug auf seine E
fraglichen Thorsalzes mußte man daher nach anderen M
suchen.

Verwendet man völlig reine Thorsalze zur Herstellun
Gasglühlichtstrumpfes, so erhält man einen Glühkörper,
in gewohnter Weise auf einen Glühlichtbrenner gesetzt
ganz schwaches Licht von charakteristischer fahlrosenroter

[1] Nach Wenghöffer (B. Pharm. 1897, Heft 3, S. 90) ist
rakteristische Farbe „fahlblau". Hintz, Über Gasglühlicht (Kreid

erzeugt (Witt). Diese Reaktion ist von größter Bedeutung aus verschiedenen Ursachen. Einerseits haben die im Zusammenhang mit der Entwicklung des Gasglühlichtes angestellten chemischen Untersuchungen uns gelehrt, daß die beschriebene Erscheinung nur dann eintritt, wenn das untersuchte Thoriumsalz den höchsten Grad der Reinheit besitzt, den wir ihm bei sorgfältigster Anwendung der vollkommensten Reinigungsmethoden zu geben vermögen; die beschriebene Erscheinung ist somit die beste uns bekannte Reaktion auf die Reinheit eines zu untersuchenden Thorsalzes und von ganz besonderem Werte für Untersuchungen über Gasglühlicht, weil keine Beimengung zu einem Thorsalze bei Anwendung dieser Probe so leicht entdeckt wird, wie gerade die in der Glühlichtindustrie eine so bedeutsame Rolle spielende Cererde. In der Tat genügt die Anwesenheit selbst der allergeringsten Spuren von Cer, welche sich durch kein anderes einfaches Mittel mehr erkennen lassen, um ein so verunreinigtes Thoriumsalz zu veranlassen, einen Glühstrumpf zu liefern, welcher gar keine Ähnlichkeit mehr besitzt mit dem aus reinem Thorsalz erhaltenen.

Aber noch ein anderer Grund verleiht der beschriebenen Erscheinung eine ganz außerordentliche Wichtigkeit. Da nämlich die Wirkung der in einem Thorsalze etwa vorhandenen Verunreinigungen und insbesondere des Cers darin besteht, daß die Lichtausstrahlung des Glühkörpers gesteigert und die Farbe des Lichtes aus Fahlrot in Weiß verwandelt wird, so beruht, wie bekannt, die Herstellung guter Glühkörper auf einem wohlabgestimmten Zusatz von Cersalz zu dem als Imprägnierungsmaterial verwendeten Thoriumnitrat. Bei der Untersuchung eines in bezug auf seine Reinheit fraglichen Thorsalzes wird man daher in der Glüherscheinung der Thorerde nicht nur ein rein chemisches Kriterium der Reinheit, sondern zugleich auch einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Verwendbarbeit zur Erzeugung brauchbarer Glühkörper haben (Witt).

Prüfung des Thornitrats.

Das reine Thoriumnitrat soll kristallisiert farblos, zur Trockne gedampft weiß sein. Eine schwach gelbliche Färbung desselben

---

baden, S. 9) nennt den Farbenton düster rot, den ein Glühstrumpf von reiner Thorerde und normaler Größe bei 100 l Gaskonsum gibt, die Lichtstärke variiert zwischen 2—4 Hk.

oder der Lösung ist unbedenklich, wenn sie minimalen Menge
organischer Substanzen ihre Ursache verdankt, sie weist jedoc
auf ein unbrauchbares Präparat hin, wenn Eisenoxyd, Uranoxy
Ceroxyd und dergl. Ursache sind. Das reine Nitrat darf wed
mit Schwefelwasserstoff noch die Lösung in Alkalicarbonaten m
Schwefelammonium eine Verfärbung geben. In Carbonaten mı
es bei gehörigem Überschuß vollkommen löslich sein und da
weder durch Ammoniak noch Verdünnen gefällt werden. Bei
Erwärmen trübt sich die Lösung und scheidet Thorhydroxyd a
welches sich auf Ammoniakzusatz wieder löst. Die Löslichkeit d
Thoriumhydrats in Carbonaten ist allein noch kein Kriterium d
Reinheit, da sowohl das Ceroxyd, sowie insbesondere die Oxy
der Yttriumgruppe mehr oder minder diese Eigenschaften n
dem Thorium teilen (s. Bd. I, S. 50 u. 256).

Wenghöffer[1] hält es für wichtig, daß das Thornitrat bei
Glühen auf dem Platinblech oder im Tiegel sich unter Entweich
der Salpetersäure stark aufbläht — eine Erscheinung, welche
die sog. Pharaoschlangen erinnert — und ein Oxyd hinterlä
welches beim Verreiben auf der oberen Handfläche unfühlb
ist. Ein solches Nitrat liefert einen weichen elastischen Glü
körper, der haltbarer ist und namentlich Erschütterungen bess
wiedersteht, als ein Glühkörper, der aus einem Nitrat berei
wurde, welches beim Glühen das „Klettern" nicht oder nur
geringem Maße zeigt und ein Oxyd gibt, das beim Zerreiben a
der Hand rauh und hart ist.

Muthmann, Baur[2] und Drossbach (1901) fanden b
kanntlich, daß einige Ytteriterden, welche in allen Monazit
vorkommen schon in geringen Mengen von 0,3% die Leuchtkr
des Thoriums um ca. 30% herabsetzen. Die geringen basisch
Eigenschaften der Thorerde machen es leicht, die Oxyde qualita
nachzuweisen, wenn auch die quantitative Bestimmung nur a
näherungsweise gelingt.

Wird die zu prüfende, stark verdünnte Thorerdelösung de
art mit Ammoniak fraktioniert gefällt, daß nur ca. $^8/_{10}$ der vo
handenen Oxyde abgeschieden werden, läßt man die Hydra
ca. 18 Stunden ohne Erwärmung unter stetem Rühren mit d

[1] Wenghöffer, B. Pharm. 1897, Heft 3, S. 89.

[2] Untersuchung des käuflichen Thornitrats und der Auerschen Glü
körper, Ber. 1900, **33**, S. 2028—2031.

Flüssigkeit in Berührung, so werden sämtliche Oxyde der Yttriumgruppe in Lösung bleiben, wenn ihre Menge nicht mehr als 10 % des Oxydgemenges beträgt. Wird das Filtrat dieser Fällung konzentriert, dann pflegen sich bald die Absorptionsstreifen des Erbiums und seiner Verwandten bemerkbar zu machen, oft zeigt sich auch ein breiter Streifen rechts nahe an D, der dem Didym angehört.

Erbium und seine Verwandten zeigen deutlich einen breiten verwaschenen Streifen zwischen E und b, näher an b vier feine scharfe Linien, zwei Bänder links und rechts der Sonnenlinie $\lambda = 4860$ und mitunter zwei weitere scharfe Linien links und rechts der Sonnenlinie C. Yttrium, Ytterbium, Scandium und Terbium sind am Funkenspektrum zu erkennen.

Nach dem Abscheiden des Thoriums mittels H_2O_2 oder einer anderen Methode und Bestimmung des Cers berechnet sich der Rest der ausgefällten Erden auf Ytteriterden, falls sich mit HFl nicht Zirkonerde aus dem Oxydgemisch extrahieren läßt, da Zirkonfluorid in Wasser löslich ist.[1]

Das in obiger Tabelle (S. 173) erwähnte Nitrat Nr. 1 auf diese Weise behandelt, lieferte im Filtrat deutliche Mengen stark basischer Oxyde, die sich als sehr erheblich erwiesen, als die zweite Fraktion durch unterschwefligsaures Natrium dem gleichen Verfahren unterworfen wurde. Das so gereinigte Nitrat wurde als Oxalat mit starker Salzsäure gewaschen und durch viel Ammoniak in Hydrat verwandelt. Diese Operation geht nur dann leicht von statten, wenn das Oxalat in möglichst wenig Ammoncarbonat gelöst und heiß mit Ammoniak gefällt wird. Das Hydrat fällt dann schwer und leicht auswaschbar aus. Die aus dem so gereinigten Produkte hergestellten Glühkörper ergaben eine Leuchtkraft von über 140 HK, sonach um 20 % mehr als das Nitrat Nr. 2 der Tabelle und 2,3 mal so viel als das ursprüngliche Salz.

Als bequemes Mittel, stark basische Oxyde vom Thorium zu trennen, erwies sich das Ausfällen der Nitratlösung mit fixem Alkali unter Anwendung von Methylorange als Indikator bis zur Übergangsfarbe. Das Thorium wird vollständig gefällt (Drossbach 1901).

---

[1] Drossbach, J. G. W. 1895, **38**, S. 482.

Ferner kamen auf den Markt und preisten:

Orangit 1892 220 Mk.; 1893 und 1894 kaum zu haben; 189
ca. 500 Mk.

Thorit 1893 180 Mk.; 1894 250—325 Mk.; 1895 ca. 400 Mk

Monazit in Stücken, Norwegen, 1893 8 Mk.; 1894 28—30 Mk.

Monazitsand, Amerika, 1893, grob 3,50 Mk, fein 6,80 Mk.[2]

Monazitsand[3], Brasilien, mit 3—3,5 % ThO_2 1895 85 £ auf Ha
burg, ging aber infolge starker Zufuhr von allen Sei
allmählich auf 15 £ pro Tonne herunter.[4] Söhre
bringt auch genaue Angaben über die damaligen Mona
offerten.

Monazitsand-Produktion betrug 1900—1901 in den Vereinig
Staaten 412232 bezw. 339926 kg; während 1900 1 kg Sa
ca. 50 Pfg. kostete, war der Preis 1901 auf ca. 73 Pfg. g
stiegen.[6]

Euxenit 1893 30 Mk.; 1894 40 Mk.

Äschynit 1893 10 Mk; 1894 50 Mk.

Cerit 1893 3 Mk.; 1894 5 Mk.

Gadolinit 1893 15 Mk.; 1894 60—70 Mk.

Orthit 1893 2,50 Mk.

Yttrotitanit 1893 2 Mk.

Zirkon, Norwegen, 1893, 10—12 Mk.

„ Ural, 1893 6—7 Mk.[7]

Nach zuverlässiger Mitteilung eines der ersten deutsch

---

[1] Thorit mit 40 % ThO_2 zu 350 Mk. und darunter war 1895 leicht erhalten, mehr als zuvor. Die früheren Vorkommen von Brevig, Arend Hitteroë und Champlain schienen erschöpft zu sein, aber das Suchen na neuen Fundstätten hatte Erfolg. (Drossbach, J. G. W. **38**, S. 581.)

[2] Glinzer, J. G. W. **38**, S. 298.

[3] Douilhet (Z. agw. 1900, S. 793) gibt an, daß der gebräuchlic Monazitsand in Frankreich 1894 = 5000 Fr., 1895 = 1250 Fr. und 1897 = bis 150 Fr. pro Tonne gekostet hat.

[4] Gas World 1895, 26. Okt., p. 519. — Der Bericht enthält viele int essante Angaben über Monazithandel usw., im J. G. W. 1896, **39**, S. nur kurz ref.

[5] Söhren, J. G. W. **39**, S. 562.

[6] Z. agw.. 1902, S. 973--975.

[7] Glinzer a. a. O.

Thoriumproduzenten stellt sich der Preissturz des Thoriumnitrats wie folgt dar:

1894[1]	. . .	1900—2000	Mk. pro Kilo
1895[2]	Januar . .	900	„ „ „
1895	Juli . . .	500	„ „ „
1895	November .	300	„ „ „
1896	Mai . . .	150	„ „ „
1896	Oktober . .	90	„ „ „
1897[3]	. . . . . .	60	„ „ „
1898	. . . . . .	40	„ „ „
1899	. . . . . .	30	„ „ „
1900	. . . . . .	34	„ „ „
1901	. . . . . .	34	„ „ „
1902[4]	. . . . . .	40	„ „ „
1903	. . . . . .	43	„ „ „
1904	Januar . .	43	„ „ „
1903	Mai[5] . . .	53	„ „ „

jetzigen normalen Preise verdanken wir dem Zustande- einer Konvention. Drossbach[6] rechnete 1895 der sellschaft nach, daß ihre Gestehungskosten für 1 kg Thor- 0 bezw. 500 Mk. betrugen. Sämtliche Auer-Gesellschaften gemäß ihres Kontrakts das Fluid von der Wiener Firma , angeblich für 5 £ pro Kilogramm, worauf eine Zeit- Zuschlag von 2 £ pro Kilogramm kam. 1 kg Fluid nur 280 g Thornitrat (s. S. 157).

ing, Chem. Ztg. 1895, S. 1468—1469; J. G. W. 1895, **38**, S. 635; iffer, B. Pharm. 1897, Heft 3, S. 90. In Frankreich soll 1894 gramm Thornitrat 1500 Fr. gekostet haben. — Douilhet und l, Z. agw. 1899, S. 19; das. 1900, S. 793.

In Frankreich war der Preis 1895 = 1000 Fr. und 1897 = 80 Fr. gramm (Douilhet, Z. agw. 1900, S. 793.

as Syndikat der vereinigten Thorfabrikanten mußte den Preis von uf 40 Mk. erhöhen. Da die genannte Vereinigung fast den ganzen herrscht und die wenigen kleinen außerhalb des Syndikats stehen- fabrikanten kaum in Betracht kommen, wurden zahlreiche Glüh- rikanten gezwungen, auch den Preis für die Glühkörper zu er- (J. G. W. **46**, S. 80.)

iese Preiserhöhung wurde durch den Streit der brasilianischen aten verursacht; s. S. 88.

rossbach, J. G. W. 1895, **38**, S. 582.

Wenn auch neuerdings eine Peiserhöhung für Thoriumnitrat eingetreten ist, bedingt durch die Streitigkeiten der brasilianischen Einzelstaaten, so dürfte hierdurch der Preis der Glühkörper trotz der Ankündigung des Syndikats zum Schutze der Interessen der Glühlichtindustrie[1] nicht ungünstig beeinflußt werden.

Glühkörperuntersuchung.

Die Untersuchung der Glühkörper des Handels wird wohl stets zu dem Zweck ausgeführt, um die Substanzen zu bestimmen, welche auf das Lichtemissionsvermögen und die Widerstandsfähigkeit der Glühkörper einen Einfluß auszuüben vermögen. Derartige Untersuchungen lassen sich, wenn auch unter erheblichem Zeitaufwand, bewerkstelligen, sofern man die Methode von Fresenius und Hintz oder Weber anwendet, worüber S. 165 ausführlich berichtet wurde.

Die Glühkörper des Handels bestehen nun heute fast ausnahmslos aus 99% ThO_2 und 1% CeO_2; dieselben werden dargestellt, indem man die Rohstrümpfe mit einer etwa 30% Lösun[g] von technischem Thornitrat, welche die bestimmte geringe Cer[-] menge enthält, tränkt. Bei der Analyse der Glühkörper finde[t] man daher, außer Thorerde und Cererde und abgesehen vo[n] kleinen Mengen Kalk, welche in einzelnen Fällen vielleicht absichtlich zugesetzt werden, nur äußerst geringe Mengen derjeniger Körper, welche als Verunreinigungen im technischen Thornitrat vorkommen, nämlich Spuren von Zirkon-, Neodym-, Lanthan- und Yttriumoxyd. Vierzig Glühkörperuntersuchungen von Hintz[2] bestätigen die Richtigkeit dieser Ausführungen, als Beispiel diene die nebenstehende Tabelle.

Will man den ziemlich umständlichen Analysengang von Fresenius und Hintz (S. 165) umgehen, so kann man sich auch mit Vorteil der von Hintz (1898 a. a. O.) abgekürzten Methode bedienen:

Da die oberen Enden der Glühstrümpfe zum Verstärken mit einer Lösung von Aluminium, Magnesium, Beryllium, Phosphorsäure usw.[3] bepinselt und hin und wieder[4] die unteren Enden

[1] J. G. W. **46**, S. 180.
[2] Hintz, Z. alyt. 1898, **37**, S. 95.
[3] Vgl. Böhm, Das Gasglühlicht.
[4] Heute dürften diese Irreführungen nicht mehr angestellt werden, da jeder den prozentualen Cerzusatz genau kennt.

Lieferant der Glühkörper	Auer[3] 1897 %	F. H. Aschner u. Co., Berlin %	Emil Billeit, Berlin %	Bischoff[3] 1897 %	F. Butzke u. Co., Berlin %	Neue Gasglühlicht-Akt.-Ges., Berlin %
Ceroxyd	1,0	0,61	0,84	1,0	2,02	0,82
Kalk	0,2	1,05	0,45	—	0,44	0,15
Magnesia		0,07	0,15		0,12	0,05
Neodymoxyd	—	—	0,36	—	1,00	—
Thoroxyd	98,8	98,03	98,20	98,9	96,42	98,98
Ytteriterden	—	0,24	—	—	—	—
Zirkonoxyd[2]	—	—	—	—	—	Spur

Lieferant der Glühkörper	Horrwitz u. Saalfeld, Berlin %	C. Kramme, Berlin %	Meteor, Berlin %	Meteor[3] 1897 %	S. Salzmann, Berlin %
Ceroxyd	0,38	0,78	1,21	1,0	1,34
Kalk	0,62	0,77	0,40	0,5	0,29
Magnesia	0,09	0,12	0,08		0,17
Neodymoxyd	Spur	—	—	—	—
Thoroxyd	98,91	98,23	98,31	96,6	98,20
Ytteriterden	—	—	—	1,2	—
Zirkonoxyd[2]	—	0,10	—	—	—

Lieferant der Glühkörper	Siemens[3] 1897 %	Fried. Siemens u. Co., Berlin %	C. H. Stobwasser u. Co., Berlin %	Fritz Trendel %	Weber[3] 1897 %
Ceroxyd	3,6	0,71	1,35	0,93	1,8
Kalk	0,4	0,20	0,65	0,64	0,2
Magnesia		0,03	0,13	0,13	
Neodymoxyd	—	Spur	—	0,08	—
Thoroxyd	96,0	99,06	97,87	98,22	97,8
Ytteriterden	—	—	—	—	—
Zirkonoxyd[2]	—	Spur	Spur	—	—

[1] Fresenius und Hintz, Z. alyt. 1896, **35**, S. 527.

[2] Glaser (Chem. Ztg. 1896, S. 612) fand in einem Glühkörper 82,85 % ZrO_2 und 17,15 % ThO_2.

[3] Bunte, J. G. W. 1897, S. 422.

mit einer cerreicheren Flüssigkeit nachträglich getränkt we-
den, um den Cergehalt der Glühkörper höher erschein
zu lassen, schneidet man von mindestens zwölf Strümpfen d
oberen und unteren Enden ab. Nach Feststellung des in Arb
genommenen Gewichtes des mittleren Teiles der unverbrannte
Glühstrümpfe, zieht man dieselben mit Wasser unter Zusatz vo
einigen Tropfen Salpetersäure vollständig aus. Die verbleibende
Gewebe äschert man ein, schmilzt die Asche mit Natriumpyro-
sulfat, löst die Schmelze in Wasser und Salzsäure, fällt mi
Ammon und fügt die salpetersaure Lösung des Niederschlage
zu der Hauptlösung, welche man auf ein entsprechendes Volum
bringt.

a) Gewissermaßen als Vorprüfung kann man, wenn eine be-
sondere Prüfung auf Neodym für angezeigt erachtet wird, die
konzentrierte Lösung der Nitrate spektroskopisch untersuchen.

1 % Neodym läßt sich bereits an der rosa gefärbten Lösung
erkennen, charakteristisch sind aber dessen Absorptionsstreifen —
ebenso zeigen sich Erbium und Praseodymlinien.

b) In einem nicht zu kleinen, abgemessenen, aliquoten Teil
der Lösung fällt man, nach Entfernung der freien Säure durch
Abdampfen mit Oxalsäure.

α) Den auf einem gehärteten Filter abfiltrierten, ausgewaschenen Niederschlag prüft man in folgender Weise auf das Vorhandensein erheblicher Mengen von Neodym-, Lanthanoxyd und Yttererde:

Man erhitzt den in ein Becherglas abgespritzten Niederschlag mit einer konzentrierten Lösung von oxalsaurem Ammon, verdünnt, läßt erkalten und filtriert nach längerem Stehen.

Da dem unlöslichen Teil mit Ammonoxalat nicht alles Thoroxalat entzogen werden kann, wird eine Wägung desselben stets ein höheres Gewicht ergeben, als dem vorhandenen Ceroxyd entspricht, selbst wenn Neodym-, Lanthanoxyd und Yttererde neben dem Ceroxyd nicht vorhanden sind, zumal der in der Glühkörperasche vorhandene Kalk die Bestimmung mit beeinflußt. Wenn das Gewicht des Niederschlages den wirklichen Cergehalt trotzdem nicht um mehr als 1 % übertrifft, so kann man ohne weiteres folgern, daß Neodym-, Lanthanoxyd und Yttererde nicht in für das Lichtemissionsvermögen in Betracht kommenden Mengen vorhanden sind.

Übertrifft dagegen der gewogene Niederschlag den wirklichen Gehalt an Ceroxyd um mehr als 1 $^0/_0$, so muß man denselben weiter verarbeiten, bezw. prüfen. Es wird dieses am besten in der Weise eingeleitet, daß man den gewogenen Niederschlag im Platintiegel durch Erhitzen mit Schwefelsäure löst und die sich ergebende Lösung dann weiter, nach dem Abstumpfen mit Ammon, mit oxalsaurem Ammon fällt usw.

β) In dem Filtrat prüft man auf das Vorhandensein von Zirkonerde, indem man zunächst eindampft, in dem Abdampfrückstande die Oxalsäure durch gelindes Glühen zerstört, den Rückstand in Salzsäure löst und nach dem Verjagen der letzteren die Zirkonerde auf mikrochemischem Wege nachweist.

Hierbei wird die wäßrige Lösung auf einem Objektträger verdampft, ein Tropfen Wasser und ein Tropfen einer Lösung von Kaliumbioxalat zugefügt und nach dem erneuten Verdunsten unter dem Mikroskope an dem Vorhandensein der für das Zirkon-Kaliumoxalat charakteristischen Kriställchen die Gegenwart von Zirkonerde erkannt (s. Bd. I, S. 105).

c) Einen aliquoten Teil der Lösung fällt man, nach Entfernung der freien Säure durch Abdampfen, mit Oxalsäure und wiegt den erhaltenen Niederschlag nach dem Glühen.

Man erfährt so die Gesamtmenge der vorhandenen seltenen Erden mit Ausnahme der Zirkonerde. Diese Bestimmung ist durch die Gegenwart von Kalk beeinflußt, doch wird es für den praktischen Zweck einerlei sein, ob, bei Abwesenheit in Betracht kommender Mengen anderer seltenen Erden durch das Vorhandensein von Kalk bedingt, die Thorerde schließlich bei einem Gehalt von ca. 1,2 $^0/_0$ Ceroxyd sich zu 98,8 $^0/_0$ aus obiger Bestimmung berechnet, während tatsächlich 98,4 $^0/_0$ Thorerde zugegen sind, und der vorhandene Kalk den Mehrbefund bedingt. In kritischen Fällen wird man sich nicht mit dem abgekürzten Verfahren begnügen, sondern stets zur Entscheidung die S. 165 beschriebene gewichtsanalytische Methode durchführen.

d) Schließlich bestimmt man in aliquoten Teilen der Lösung den Cergehalt nach v. Knorre (S. 155). Es ist zu empfehlen, diese Bestimmung stets doppelt auszuführen, damit die Übereinstimmung der beiden Resultate die Richtigkeit des Befundes bestätigt.

Zieht man schließlich den auf Cerdioxyd umgerechneten
halt an Ceroxyd von dem in c) für die Gesamtmenge der selte
Erden, ausschließlich Zirkonerde, erhaltenen Resultate ab, so
gibt die Differenz bei Abwesenheit von in Betracht kommen
Mengen Neodym-, Lanthanoxyd und Yttererde den Gehalt
Thorerde.

Handelt es sich um bereits abgebrannte Glühkörper, so
deren Asche durchaus nicht so schwer aufschließbar wie Glase
und Glinzer[2] angeben. Freilich darf man nicht n
Kaliumpyrosulfat schmelzen, denn Kaliumsulfat bild
bekanntlich ein ungemein schwer lösliches Doppelsul
mit Thorium. Man wählt daher in solchen Fällen, wo d
Abrauchen mit H_2SO_4 keinen vollständigen Aufschluß bewirkt, n
Natriumbisulfat, womit Thorium eine leicht lösliche Dopp
verbindung bildet.[3]

[1] Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 612.
[2] Glinzer, J. G. W. 1895, **38**, S. 310.
[3] Drossbach, J. G. W. 1895, **38**, S. 482 Fußnote.

Zwölfter Abschnitt.

Atomgewichts- bezw. Äquivalentgewichtsbestimmungs-Methoden der seltenen Erdmetalle.

Will man Erdgemische durch irgend welche Methode zerlegen und ein Urteil über den Wert der Methode und den Sinn, in welchem sie wirkt, gewinnen, so muß man die Methode zuweilen wiederholt anwenden, häufig längere Reihen von Operationen ausführen, bis auf spektralanalytischem Wege ein sicheres Urteil fällbar ist.

In manchen Fällen schneller und jedenfalls zuverlässiger werden Unterschiede in der Zusammensetzung von Erdgemischen durch Bestimmung des Äquivalentes der Erden constatiert.

Dieser Weg ist schon von verschiedenen Forschern benutzt worden, es sei nur an die Isolierung der Scandinerde durch L. F. Nilson erinnert; im allgemeinen scheint derselbe jedoch nicht gerne all zu oft betreten zu werden. Der Grund hierfür liegt wohl darin, daß derartige, sorgfältige gewichtsanalytische Bestimmungen, wie die Bestimmungen des Verbindungsgewichtes seltener Erden mühsam und zeitraubend sind, zumal wenn es zur Erreichung eines Zweckes gilt, hunderte derartiger Analysen durchzuführen. Auch sind Bedenken anderer Art geltend gemacht worden; man hat die Zuverlässigkeit der benutzten Bestimmungsmethoden in Zweifel gezogen und dieses zum Teil mit Recht (s. Bd. I, S. 464). Nach Krüss sind die seltenen Erden mit wenigen Ausnahmen[1] keine besonders starke Basen, so daß leicht die Bildung basischer Salze eintritt, wenn man die Erden an nicht

---

[1] La_2O_3 wird z. B. wie CaO mit Wasser gelöscht.

gerade sehr starke Säuren bindet. Deshalb sind auch die Verbindungsgewichte, die man durch Analyse von Chloriden, Nitraten, Oxalaten, Formiaten, Jodaten[1] usw. der seltenen Erden abgeleitet hat, vielleicht in manchen Fällen höher ausgefallen, als es dem vorliegenden Material entsprach. Die Erdsulfate lieferten naturgemäß die zuverlässigsten Resultate, weshalb sie am häufigsten zur Bestimmung des Verbindungsgewichtes der seltenen Erdmetalle benutzt werden.

Bei der Bestimmung des Atomgewichtes der einzelnen Fraktionen ist ein sorgfältiges Durchmischen des Niederschlages vor der Probenahme erforderlich.[2]

Hervorgehoben muß noch werden, daß es wohl Grundsatz ist, die Atomgewichte der Elemente nach mehreren voneinander unabhängigen Methoden zu bestimmen. Bei den seltenen Erdelementen hat man jedoch nur eine sehr geringe Auswahl passender Verbindungen und ist meistens auf die Sulfate angewiesen. Diesen Mangel kann man aber durch eine größere Anzahl von Bestimmungen ersetzen.

---

[1] Rammelsberg, Jegel und Bührig führten die Bestimmung des Ceratomgewichts durch Elementaranalyse des Oxalates aus (s. S. 214, 215 u. 218; Gibbs, Am. J. Sc. (2), **37**, Nr. 111; J. pr. 1865, **94**, S. 123—124; Z. alyt. 1864, **3**, S. 394—398). Stolba und besonders Brauner titrierten das Oxalat mit Kaliumpermanganat (s. S. 209). Beringer (L. A. **42**, S. 134) verbrannte ameisensaures Cer und titrierte im Cerchlorid das Chlor mit Silbernitrat. Auch Hermann (J. pr. 1862, **82**, S. 395) bediente sich des Chlorids bei der Atomgewichtsbestimmung des Lanthans, ferner der Analyse des kohlensauren Lanthans; Robinson (Ch. N. **50**, p. 251; C. C. 1886, **25**, S. 48) bestimmte das Atomgewicht des Cers ebenfalls aus dem Chlorid durch Titration mit Silbernitrat. Die Bunsensche Titration (s. S. 140), die Jegel (J. pr. **73**, S. 203; L. A. **105**, S. 45) anwandte, ist nach Bührig (J. pr. 1875, (2) **12**, S. 233) für eine Atomgewichtsbestimmung unzuverlässig. Aus dem Sauerstoffgehalt des Cerdioxydes berechnete Berzelius (Pg. A. 1826, (3) **8**, S. 186) das Atomgewicht. H. E. Roscoe (Ber. 1882, **15**, 1, S. 1277) bewies, dass die Formiate zur Atomgewichtsbestimmung sich nicht eigen, was bereits Marignac (Arch. sc. ph. et nat. III. Nr. 5, p. 11 u. 13) hervorgehoben hatte. Hillebrand (Pg. A. **158**, S. 71) verwandelte eine gewogene Metallmenge in das Nitrat, vgl. auch das Kapitel „Atomgewichte d. s. E."

[2] Gibbs, Am. Chem. J. 1893, **15**, p. 546—566; C. C. 1894, **1**, S. 180.

I. Atomgewichtsbestimmung durch Gewichtsanalyse.

1. Sulfatmethode.

a) Die Synthese des Sulfats.

Die Überführung von Oxyd in Sulfat ist im allgemeinen dem umgekehrten Verfahren vorzuziehen und besonders dann zu wählen, wenn es sich um in Salz- oder Salpetersäure lösliche Erden handelt. Die Atomgewichte der Erden, welche der Formel RO_2 entsprechen, also von Cerium, Zirconium und Thorium werden demnach besser durch Analyse des Sulfats bestimmt. Die Methode der Synthese des Sulfats liefert sichere Resultate und ist zugleich am besten geeignet, um bei Ausführung vieler Bestimmungen stets eine größere Anzahl von Versuchen gleichzeitig nebeneinander durchführen zu können.

Direkt kann man die seltenen Erdoxyde nicht quantitativ in Sulfate überführen, denn wegen der geringen Löslichkeit derselben in Schwefelsäure findet nur eine teilweise Umsetzung in Sulfat statt. Es verwandelt sich nämlich das Oxyd äußerlich in Salz, im Innern dieser gebildeten Salzmasse aber bleibt immer ein Teil unangegriffenen Oxyds zurück. Deshalb muß man das Oxyd zuerst in Salz- oder Salpetersäure lösen und dann Schwefelsäure in geringem Überschuß zugeben.

Zuerst wurde dieses Verfahren von Bahr und Bunsen[1] bei Untersuchung der Yttererden angewandt. Desgleichen wurde die Überführung von Oxyd in Sulfat bei den Äquivalentbestimmungen des Lanthan- und Didymoxydes von P. T. Cleve[2], sowie der Ytterbin- und Scandinerde von L. F. Nilson[3] u. a. m. benutzt. Wenn auch die Namen dieser Autoren schon dafür bürgen, daß diese Methode durchführbar ist, so finden wir doch in jenen Mitteilungen über die Art des Arbeitens nach jener Methode nicht viel eingehendere Angaben als diejenigen, daß die zur Überführung von Oxyd, oder Chlorid, oder Nitrat in Sulfat überschüssig hinzugefügte Schwefelsäuremenge durch Erhitzen bei einer solchen Temperatur abgeraucht werde, bei welcher sich nur die freie Schwefelsäure verflüchtigt, ohne daß schon Bildung von basi-

[1] Bahr und Bunsen, L. A. 1866, **137**, S. 21.
[2] P. T. Cleve, Bull. Chim. 1874, (2) **21**, p. 196 u. 246.
[3] L. F. Nilson, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1880, Nr. 6; Ber. **12**, S. 550; das. **13**, S. 1439.

schem Sulfat eintritt. Es kann dieses unter Umständen schwier
sein, und tatsächlich kann man ja die Erdsulfate durch Erhitz
auch wieder in Erden überführen. Ferner sei darauf hingewiese
daß G. H. Bailey[1] mitgeteilt hat, es sei nicht möglich, e
Didymsulfat, welches überschüssige Schwefelsäure enthält, dur
Erhitzen auf 360° zu einer Gewichtskonstanz zu bringen; de
gleichen träte bei jeder weiteren allmählichen Temperaturerhöhu
abermals Gewichtsverlust ein, bei keinem Temperaturgrade könn
konstantes Gewicht des mit Schwefelsäure behafteten Didy
sulfates erzielt werden.[2]

Die Untersuchungen von Krüss[3] wollten jedoch beweise
daß man, entgegen den Versuchen von Bailey, stärker- w
schwächerbasische seltene Erden quantitativ in Sulfat überführe
kann und beim Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure a
einen Punkt der Gewichtskonstanz kommt. Brauner und Pa
líček (a. a. O.) fanden, daß diese Methode bei Bestimmung d
Atomgewichtes des Lanthans nicht genau ist, indem das Sulf
mehr oder weniger sauer bleibt. Demgegenüber wies Jone
darauf hin, daß es lediglich auf die Erhitzungstemperatur ankom
Brauner[5] bleibt auch nach einer neueren Mitteilung bei sein
Behauptung.

Wild[6] fand, daß in der Tat, wenn man nach der Vorschr
von Krüss arbeitete, also die Temperatur auf 360° hielt, nic
allein bei Lanthan, sondern auch bei Didym und Samariu
selbst bei Yttrium dem Sulfat immer saures Sulfat beigemen
war, dessen Menge man nach der Titriermethode (S. 205) leic
bestimmen konnte, der Fehler machte bis zu 1% aus. Wur
indessen die Temperatur auf 450—500° gesteigert (die Te
peratur wurde mit einem Thermoelement gemessen), so wurd
die Sulfate, auch das Lanthansulfat, neutral, blieben aber völl
wasserlöslich und wurden nicht weiter zersetzt. Auch bei de
schwach basischen Ytterbium war sogar bei wiederholtem E

---

[1] G. H. Bailey, J. Ch. S. 1887, p. 676—683.

[2] Die Bildung des sauren Sulfats war nach Brauner (priv. Mitt). d
Ursache, daß Bailey keine Gewichtskonstanz beim Didymsulfat erhielt; d
Temperatur von 360° war eben noch zu niedrig für eine vollständige Ze
setzung.

[3] Krüss, Z. an. 3, S. 44—59.

[4] Jones, Am. Chem. J. 28, p. 23—34.

[5] Brauner, Z. an. 1903, 33, S. 417

[6] Wild, Z. an. 1904, 38, S. 196.

hitzen kein Gewichtsverlust zu konstatieren. Daraus geht hervor, daß die Angaben von Krüss, bei 430° träte langsame Zersetzung ein, nicht zutrifft. Da die von Krüss ausgearbeitete Methode jetzt bei denjenigen Erden, die in Salz- oder Salpetersäure löslich sind, allgemein Anwendung findet, seien im folgenden hierüber genaue Angaben gemacht.

Die Erde, deren Äquivalent ermittelt werden soll, wird stets kurz vor der Überführung in Sulfat nochmals wie folgt gereinigt: Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwachsaure Erdlösung werden zunächst die durch Reagentien und Gefäße etwa hineingekommenen Spuren von Kupfer oder Platin entfernt, aus dem Filtrat durch Ammoniak die Erdhydroxyde ausgeschieden, dieselben längere Zeit gewaschen und hierdurch Kalk, Alkalien und Magnesia entfernt. Nach dem Auflösen in ein wenig Salpetersäure und längerem Erwärmen werden die Erden als Oxalate gefällt, diese dann in kristallinischem Zustande filtriert und durch Glühen über dem Gebläse bis zur vollkommenen Gewichtskonstanz im Tiegel in Oxyde übergeführt. Für die zahlreichen Bestimmungen, welche die Controlle der einzelnen Fraktionen oft erfordert, empfiehlt Krüss Porzellantiegel. Für eine exakte Atomgewichtsbestimmung können jedoch nur Platintiegel zur Verwendung kommen (s. S. 193).

Setzt man zu diesen Oxyden Wasser oder verdünnte Salzsäure, so erleidet man leicht geringe Verluste durch Verstäuben, weshalb der Tiegel mit der Erde, geschützt durch einen Staubtrichter, zunächst auf ein angeheiztes Wasserbad gestellt wird, bis sich die Oxyde durch den allmählich hinzutretenden Wasserdampf löschen; dann erst löst man durch Zusatz von verdünnter Salzsäure unter fortgesetztem Erwärmen. Nachdem vollständige Lösung eingetreten ist, wird verdünnte Schwefelsäure in mäßigem Überschuß zugesetzt und auf dem Wasserbade soweit als möglich konzentriert. Dabei scheidet sich das Sulfat kristallinisch ab. Die Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure geschieht zunächst auf[1] einer 5 mm dicken, 2 dm im Quadrat messenden Eisenplatte; um Spritzen zu vermeiden, wird anfangs mit einer kleinen Flamme, deren Spitze 4 cm von der Platte entfernt ist,

---

[1] Postius setzte die Tiegel in die zugehörigen Deckel, an denen die Ösen entfernt waren; Loose (Dis., Universität München 1892, S. 13) legte auf die Eisenplatte eine Asbestplatte.

erhitzt. So kann man das Konzentrieren und Abrauchen der überschüssigen Säure ziemlich sich selbst überlassen. Allmählich wird die Temperatur gesteigert und nach drei Stunden darf man die Platte so stark erhitzen, als mittels einer starken, dicht untergestellten Bunsenflamme möglich ist. Nachdem das sichtbare Abrauchen unter diesen Versuchsbedingungen aufgehört hat, wird nach etwa zwei Stunden mit einem Dreibrenner erhitzt, wobei die Platte unter den Tiegeln, falls dieselbe auf einem eisernen Stativ ruhte, niemals zur Glut kommt. Man kann das Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure bis zu diesem Punkte natürlich auch bedeutend schneller ausführen. Dieses erfordert jedoch stätige, sorgfältige Beobachtung des Tiegelinhaltes, während unter genauer Einhaltung der obigen Bedingungen das Abrauchen überschüssiger Schwefelsäure bei vielen Analysen gleichzeitig ohne besondere Mühe ausführbar ist. Das noch nicht völlig abgerauchte Sulfat darf man nicht offen über Nacht stehen lassen, da es hierbei durch Aufnahme von Feuchtigkeit zu blumenkohlartigen, lockeren Massen effloreszieren und bei weiterer Behandlung wegen zu großer Oberfläche dann schwer auf Gewichtskonstanz zu bringen sein würde.

Um die jetzt noch vorhandene überschüssige Schwefelsäure ohne Bildung von basischem Sulfat vollständig zu entfernen, setzt man den Tiegel über eine 3 cm hohe, mit Schornstein versehene Flamme eines gewöhnlichen Bunsenbrenners, so daß die Flammenspitze 8 cm vom Tiegelboden absteht. Nach einer Stunde erhöht man die Flamme auf 4 cm. Nach 4—6 Stunden[1] wird der Tiegel im Exsikkator eine Stunde erkalten gelassen und gewogen, dann abermals 6 Stunden erhitzt, wieder gewogen und so weiter. Die zweite Wägung stimmt mit der ersten meist überein bis auf die während des Wägens eintretende, geringe Gewichtszunahme[2]; ist dieses bei größeren Mengen von Sulfat nicht der Fall, so ergibt die dritte oder vierte Wägung Konstanz.

Jedenfalls ist schon bei der zweiten und dritten Wägung die Wage mit den nach der ersten Wägung gefundenen Gewichten oder mit um Geringes weniger zu belasten, bevor der Tiegel mit Sulfat aus dem Phosphorpentoxyd-Exsikkator[2] auf die Wage ge-

[1] Postius erhitzte Yttriumsulfat nur 4 Stunden und hält eine längere Erhitzung für schädlich.

[2] Gewichtskonstanz erzielt man leicht durch Benutzung des Braunerschen Exsikkators (s. S. 201).

bracht wird. Das gleiche Verfahren ist auch beim Konstantwägen der Erden nach wiederholtem Glühen anzuwenden.

Eine Menge von 0,2 g Oxyd ist genügend, um ein genaues Resultat zu liefern, und es ist nicht ratsam, mehr als 0,5 g Erde zur Äquivalentbestimmung zu verwenden, da sonst das gebildete Sulfat erst nach sehr langer Zeit auf Gewichtskonstanz gebracht werden kann.

Für die Überführung von Oxyd in Sulfat zog Krüss die Benutzung von Porzellantiegeln derjenigen von Platintiegeln vor. Abgesehen von der beträchtlichen Anzahl von Tiegeln, deren man bei gleichzeitiger Durchführung von 10—15 Analysen bedarf, läßt sich die Substanz in einem Porzellantiegel leichter gleichmäßig auf einige hundert Grade erhitzen, als in einem Platintiegel, da Platin stärker die Wärme von der heißesten Stelle des Tiegelbodens ableitet. Gegen die Benutzung von Porzellantiegeln könnte man einwenden, daß bei Überführung von Oxyd in Sulfat durch Abrauchen der Schwefelsäure die Glasur des Tiegels vielleicht angegriffen[1] wird und hierdurch das Gewicht des Tiegels während des Versuches wechselt.

Bei den zahlreichen Krüssschen Versuchen zeigte sich nur in vereinzelten Fällen die Glasur schon nach einmaligem Gebrauch des Tiegels deutlich geätzt, was von einem beträchtlichen Gewichtsverlust des Tiegels begleitet war. Die betreffende Bestimmung, wie auch der Tiegel wurden in diesen Fällen verworfen. Hatte dagegen das Tiegelgewicht im Laufe der ersten Bestimmung sich nur um $^1/_{10}$ oder $^2/_{10}$ mg geändert, so war der Tiegel für eine große Reihe von Bestimmungen brauchbar.

Aus den Zahlenergebnissen, welche Krüss erhielt, sowie aus den Bestimmungen von Postius, Loose u. a. m. (s. S. 191, Fußnote) geht die Brauchbarkeit der Porzellantiegel für diesen Zweck hervor.

Die Sulfate der Gadoliniterden hatten nach den Krüssschen Angaben schon unterhalb 228°, wenn auch nach langem Erhitzen, vollständig alle freie Schwefelsäure abgegeben. So z. B. behielt die schwächste Base, das Ytterbiumsulfat, das durch Hitze am leichtesten zersetzt werden muß, und welches schon unterhalb 228° Gewichtskonstanz erreicht hatte, auch nach 40stündigem Erhitzen und Steigerung der Temperatur auf ca. 380° dasselbe

[1] Nach Brauner (priv. Mitt.) greifen auch die Oxyde R_2O_3 beim Glühen die Glasur der Porzellantiegel an.

Gewicht. Wild fand, daß 450—500° erforderlich sind, um d
letzten Schwefelsäurereste zu entfernen (S. 190). Geht man s
450°, so hat man den weiteren Vorteil, daß bereits nach et
halbstüdigem Erhitzen Gewichtskonstanz erreicht ist.

Die Äquivalentbestimmung der Gadoliniterden durch Üb
führen von Oxyd in wasserfreies Sulfat ist also vollkommen exa
durchführbar, wenn man das Abrauchen der überschüssig vo
handenen Schwefelsäure vorsichtig in der Art ausführt, daß m
die Temperatur der Tiegel zunächst auf 200—220° erhält[1] u
dann allmählich über 290°, den Punkt des beginnenden Siede
der Schwefelsäure, hinaus bis auf 350° (nach Wild 450—500°) e
hitzt.[2] Zur bequemen Erzielung einer Temperatur von ungefä
450 oder 500° (genaues Einhalten ist nicht erforderlich) setz
Wild den kleineren Platintiegel von 4 cm Höhe und 3—3,5 c
Durchmesser, in welchem die Bestimmung ausgeführt wurde,
einen größeren Tiegel von 8 cm Höhe und 7 cm Durchmess
in welchem in einer Entfernung von $1^1/_2$ cm vom Boden ei
Tonplatte eingesetzt war. Der äußere Tiegel wurde mit ein
gewöhnlichen kräftigen Bunsenbrenner erhitzt. Für die Wägung
wird wegen der starken Hygroskopizität der wasserfreien Sulf
der kleine Platintiegel in ein Wägegläschen mit eingeschliffen
Stöpsel gesetzt. Man erhält auf diesem Wege neutrale E
sulfate, welche frei sind von ungebundener Schwefelsäure, so
andererseits von basischen Sulfaten. Sind die Versuchs
dingungen unter Benutzung von Präzisionsgashähnen einmal
regelt, so geht die Überführung der Erden in Sulfate bei ei
großen Anzahl von Bestimmungen gleichzeitig, ohne daß unun
brochene Beaufsichtigung erforderlich ist, von statten. Man k
sich nach der Wägung stets durch Lösen des Sulfats in Was
Fällen mit Kaliumoxalat und Zusatz von Phenolphtalein von
völligen Neutralität des gebildeten Sulfates überzeugen, b
etwa noch vorhandene Säure titrieren (Wild).

Schließlich ist nochmals darauf hinzuweisen, daß die üb
schüssige Schwefelsäure möglichst ununterbrochen abgerau
und die Tiegelinhalte vor Beendigung dieser Operation nicht
gekühlt an feuchter Luft stehen gelassen werden dürfen. I

---

[1] Zur Kontrolle stellt man auf die Eisenplatte ein mit Sand gefü
Tiegelchen, in welchem ein Thermometer steckt (Postius).

[2] Postius erhitzte Yttriumsulfat auf 350—370° vier Stunden lang

Salz bläht sich in diesen Fällen auf und befindet sich nach fernerem Erhitzen in einem bedeutend feiner verteilten Zustande, so daß der Tiegel weiter ausgefüllt ist; der Tiegelinhalt kann dann nicht mehr so gleichmäßig erhitzt werden, als wenn geringere Mengen von Sulfat in Krusten den Boden bedecken.

Obige Methode zur Bestimmung des Verbindungsgewichtes derjenigen Erdmetalle, deren Oxyde in Salz- oder Salpetersäure löslich sind, ist unter den gekennzeichneten Bedingungen vollkommen einwandsfrei. Die Synthese des Sulfats wurde auch in neuester Zeit von Jones[1], Postius[2], Marc[3] u. a. m. bei den Untersuchungen von Neodym, Praseodym und Ytteriterden mit großem Vorteil angewandt.

Auf der gegenseitigen Fällung der Erdsulfate und des Chlorbaryums beruht eine alte Methode, deren Ungenauigkeit bald von Marignac[4] erkannt wurde, nachdem dieser Chemiker[5] ebenso wie Berzelius[6], Beringer[7] und Hermann[8] mit ihrer Hilfe Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt hatte. Der Fehler dieser Methode liegt darin, daß der schwefelsaure Baryt, welcher durch die Fällung eines schwefelsauren Salzes erhalten wird, selbst bei Überschuß des letzteren eine sehr merkliche Menge des löslichen Sulfats mit fortreißt und trotz des Auswaschens zurückhält; ferner besitzt der schwefelsaure Baryt, der in reinem oder angesäuertem Wasser fast unlöslich ist, in Cerlösungen eine ziemlich merkliche Löslichkeit. Brauner[9] und Jones[10] prüften diese Methode und bestätigten ihre Ungenauigkeit.

Schützenberger[11] ermittelte das Atomgewicht des Cers,

---

[1] Jones, Am. Chem. J. 1898, **20**, p. 354—357 — Neodym und Praseodym.

[2] Postius, Dis., Polytech. München 1902.

[3] Marc, Dis., Univ. München 1902, S. 17.

[4] Marignac, J. pr. 1853, **59**, S. 382.

[5] Marignac, An. Chim. (3), **27**, p. 209; das. (3) **38**, p. 148; Arch. sc. ph. et nat. (1) **8**, p. 265, 273; L. A. 1848, **68**, S. 212—218; J. pr. 1849 **48**, S. 421.

[6] Berzelius, Pg. A. 1826 (3) **8**, S. 186.

[7] Beringer, L. A. 1842, **42**, S. 134 — Cer.

[8] Hermann, J. pr. 1843, **30**, S. 184.

[9] Brauner, Sb. W. 1886, **92**, 2, S. 814.

[10] Jones, Am. Chem. J. 1898, **20**, p. 348.

[11] Schützenberger, C. r. **120**, p. 663 u. 962; Z. alyt. 1896, **35**, S. 642—646; Schützenberger und Boudouard, C. r. 1897, **124**, p. 483.

indem er aus der wäßrigen Sulfatlösung das Cer mit reinem NaOH doppelt fällte und in den vereinigten, mit HCl angesäuerten Filtraten die H_2SO_4 mit Baryumchlorid bestimmte. Das von Schützenberger auf diese Weise gefundene Atomgewicht 139,45 ist nach Brauner[1] zu niedrig, da die Methode der Schwefelsäurebestimmung keine für Atomgewichtsbestimmungen genügend genaue ist, was Th. W. Richards[2] ausführlich dargetan hat.

b) Die Analyse des Sulfats.

Nilson und Pettersson[3] gingen bei der Bestimmung des Atomgewichtes von Beryllium und Scandium vom wasserhaltigen Sulfat aus, führten durch Glühen dasselbe in Oxyd über und berechneten aus dem Verhältnis des Oxydes zum wasserhaltigen Salze das Atomgewicht.

Ist P das Gewicht des angewandten wasserfreien Sulfats und p das des entsprechendes Oxydes, so hat man unter Zugrundelegung des dreiwertigen Elementes

$$\frac{(SO_4)_3 M_2}{M_2 O_3} = \frac{P}{p}$$

und, wenn die Verbindungsgewichte eingesetzt werden,

$$\frac{288 + 2M}{48 + 2M} = \frac{P}{p}, \quad \text{also} \quad M = \frac{288p - 48P}{2.(P - p)}.$$

Auf diese Weise stellt man die Berechnung an.

Zur Darstellung der Sulfate versetzt man die reine Nitratlösung der Erden mit einem kleinen Überschuß Schwefelsäure und erwärmt die Platinschale, welche das Gemisch enthält, auf einem kleinen Rundofen erst leicht, um das Wasser und die Salpetersäure zu entfernen. Allmählich steigert man die Temperatur, bis alle überschüssige Schwefelsäure vertrieben ist.

Diese Operationen müssen vorsichtig ausgeführt werden, da die Zugabe von Schwefelsäure in der konzentrierten Lösung der Nitrate einen voluminösen Niederschlag von sauren Sulfaten verursacht. Eine zu plötzliche Steigerung der Temperatur würde Stoßen und Verluste nach sich ziehen.

Nach Entfernung des Wassers und der Salpetersäure löst

[1] Brauner, Ch. N. 71, p. 283.
[2] Th. W. Richards, Z. an. 8, S. 413.
[3] Nilson und Pettersson, Ber. 13, S. 1441 und 1453.

sich der Niederschlag wenigstens teilweise wieder auf, wenn die Säure im merklichen Überschuß vorhanden ist; aus der sauren Lösung kristallisieren die Sulfate aus.

Sind die Sulfate trocken, so kann man stärker erhitzen, indem man die Masse mit einem Platinspatel umrührt. Entwickeln sich keine Säuredämpfe mehr und bleibt das Innere der Schale an einem schattigen Orte dunkel, so ist alle überschüssige Säure entfernt, oder es sind nur noch Spuren vorhanden. Um gewiß zu sein, die letzten Spuren freier Säure vertrieben zu haben, ist es empfehlenswert, sich einer der unten beschriebenen Erhitzungsmethoden zu bedienen (Urbain).

Die Sulfate der seltenen Erden besitzen aber beinahe alle die Eigenschaften, an der Luft rasch zu verwittern, und die luftbeständigen scheinen die von Sorby beobachtete Eigenschaft, nämlich die Mutterlauge einzuschließen, in hohem Grade zu besitzen.

G. H. Bailey [1] empfahl zur Atomgewichtsbestimmung mittels der normalen Sulfate seinen Apparat, welcher gestattet, das betreffende Salz während einer bestimmten und allmählich um eine Periode von 5° ansteigenden Temperatur (von 350° bis etwa 400° konstant zu erhitzen, ohne daß einerseits Dissoziation, andererseits unvollständiges Austrocknen zu befürchten ist. Derselbe besteht im wesentlichen aus einem horizontal gelegten Rohr, das ein Luftthermometer, sowie ein Röhrchen enthält, in welches die Substanz auf einem Platinschiffchen kommt. Letzteres Rohr kann noch mit einem Aspirator zur Überführung trockener Luft verbunden werden. Für schwefelsaures Didym zeigte sich die Methode nicht zweckmäßig, jedenfalls infolge der zu niedrigen Temperatur (360°), bei welcher (s. S. 190, Fußnote) das gebildete saure Sulfat unzersetzt zurückbleibt.

Bei der Atomgewichtsbestimmung des Cers beabsichtigte Brauner [2] ebenfalls vom wasserhaltigen Sulfat auszugehen, jedoch gelang es diesem verdienstvollen Forscher nicht, ein Sulfat mit definitivem Kristallwassergehalt darzustellen, um dasselbe zur Atomgewichtsbestimmung zu verwenden. Aus 20 Fällen, wobei der Wassergehalt auf das genaueste bestimmt wurde, fand Brauner nur in zwei Fällen den theoretischen Wassergehalt.

Nach diesen negativen Resultaten versuchte Brauner das wasserfreie Sulfat ohne Zersetzung darzustellen.

---

[1] G. H. Bailey, J. Ch. S. **51**, p. 676; J. 1887, **1**, S. 52—53.
[2] Brauner, Sb. W. 1886, **92**, 2, S. 814—835.

Durch bloßes Erhitzen an der Luft läßt sich dieses nich
erzielen, und bei etwa 500° wird das Salz durch Sauerstoff
aufnahme etwas schwerer, wobei es sich gelblich färbt und teil
weise in das Oxydsalz übergeht. Brauner fand jedoch den
Beispiele von Baubigny[1] folgend, daß bei der Temperatur de
siedenden Schwefels das Sulfat alles Wasser verliert, ohne sic
im mindesten zu zersetzen oder zu verändern.

Es war bisher nicht leicht, mit siedendem Schwefel z
operieren, und doch brauchte Brauner eine Vorrichtung, i
welcher er wochenlang die Salze auf 440° erhitzen konnte.

Nach längeren Versuchen gelang 1885 dieses in folgende
Weise: Man nimmt ein sehr dünnwandiges Becherglas von 18 c
Länge und 7 cm Durchmesser. Dasselbe wird mit starker Asbes
pappe bedeckt, in deren Mitte eine runde Öffnung von 4 cm ei
geschnitten ist. Um bei Anwendung von Pappe diese vor Ve
kohlen oder Verbrennen zu schützen, wird dieselbe mit Alau
Wasserglas oder wolframsaurem Natron wiederholt getränkt.

In der Öffnung der Pappe ist ein 4 cm breites und 20 c
langes, dünnwandiges Proberohr eingelassen, welches bis etw
4 cm über den Boden des Becherglases taucht. Das Bechergla
hängt in einem Drahtdreieck und sein Boden ist auf dünne
Drahtnetz gestützt. Man schmilzt zunächst auf dem Boden de
Becherglases etwa 50 g Schwefel und erhitzt ihn dann mit 2 b
3 Bunsenschen Brennern zum Sieden. Das ganze Bechergla
ist jetzt mit Schwefeldampf gefüllt und der auf den obere
Wänden kondensierte Schwefel fließt wieder zurück. Um d
Erhitzen der obersten Teile des Becherglases, das Entweich
von Schwefeldampf, sowie das rasche Verkohlen des Pappe
deckels zu vermeiden, wird das Becherglas von außen mit eine
kürzeren, beiderseits offenen Glaszylinder (Becherglas mit a
gesprengtem Boden) von etwa 12 cm Höhe und 11 cm Durchmess
umgeben, und der obere Rand des Zylinders mit einem Schir
von Asbestpappe (früher dünnem Kupferblech, 15 cm im Quadr
zugedeckt, in dessen kreisrunde 7 cm weite Öffnung wieder d
Schwefelbad taucht, so daß es von unten zu Zweidrittel sta
erwärmt, das obere Drittel aber durch den Kupferschirm vor
starkem Erhitzen geschützt ist. Dann reicht der Dampf d
kochenden Schwefels bis zu Zweidrittel der Höhe des Bades u
umhüllt den unteren Teil des inneren Proberohres.

[1] Baubigny, C. r. 97, p. 854.

Soll nun z. B. Cersulfat entwässert werden, so wird der dasselbe in Pulverform enthaltende Platintiegel auf einer Öse von dünnem Platindraht aufgehängt, auf den Boden des Proberohres gebracht, mit der Vorsicht, daß das obere Ende über den Rand des Proberohres gebogen wird, um im Falle, daß das Proberohr platzen sollte, das Hineinstürzen des Platintiegels in kochenden Schwefel und Zerschmettern des ganzen Apparates zu vermeiden. (Der Platintiegel kann sich, wie Brauner fand, im kochenden Schwefel $^1/_4$ Stunde lang befinden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, wenn man nur den Schwefel durch KOH abwäscht.) Dann erhitzt man den Schwefel langsam zum Kochen, und bei dieser Anordnung ist bald der ganze Platintiegel bis hoch über den oberen Rand mit Schwefeldampf umgeben. Die Hauptmasse des Wassers wird so lange bei offenem Proberohr ausgetrieben, bis ein über die Öffnung desselben gestürztes Becherglas sich nicht mehr mit Tau beschlägt. Dann wird die Öffnung mit einem Porzellandeckel bedeckt und das Bad so lange erhitzt, bis das Gewicht des nun wasserfreien Sulfates konstant geworden ist. Dies läßt sich leicht erreichen, wenn man das Salz nach einstündigem Erhitzen mit einem dicken Platindraht umrührt und noch eine Stunde lang erhitzt. Nach beendigter Operation muß der passend erkaltete, aber noch geschmolzene Schwefel auf eine Porzellanschale ausgegossen werden, da beim Erstarren, oder aber bei wiederholtem Erwärmen das Becherglas unfehlbar zerspringen würde.

Beobachtet man diese Vorsichtsmaßregel, so kann man in dem beschriebenen einfachen Apparat durch ein halbes Jahr von früh bis Abends dieselbe Menge Schwefel im Kochen erhalten, ohne daß an dem Apparat etwas geschieht.

Erhitzt man das wasserhaltige Cersulfat im obigen Apparat zum konstanten Gewicht und läßt es im Exsikkator über Phosphorpentoxyd erkalten, so ist es wasserfrei, ohne aber die geringste Zersetzung erlitten zu haben, da das beim Entwässern auf kalten Glasflächen entweichende Kristallwasser vollkommen neutral reagiert und mit Baryumchlorid nicht die geringste Trübung gibt. Beim stärkeren Erhitzen in einer Eprouvette läßt es keine Spur Wasser, sondern nur eine Gemenge von Schwefligsäure- und Schwefelsäureanhydrid entweichen, da die Zersetzung nach folgender Gleichung stattfindet:

$$Ce_2O_3.3SO_3 = Ce_2O_4 + 2SO_3 + SO_2.$$

Das wasserfreie Sulfat wird zunächst im doppelten Platin-tiegel über einer Gaslampe erhitzt, bis keine SO_3-Dämpfe mehr entweichen. Um jede Spur Schwefelsäure zu entfernen, versuchte Brauner das Salz im Fletcherschen Gasofen (Blast-Furnace) mit Injektor zur Weißglut zu erhitzen, mußte aber diesen Plan aufgeben, da erstens der Tiegeldeckel mit dem Tiegel zusammengeschweißt wird, zweitens aber das Platin bei dieser Temperatur merklich verdampft, wie der Umstand beweist, daß das Gewicht des inneren, vor direkter Flamme geschützten Platintiegels nach kurzer Zeit bis um 12 mg abgenommen hatte. Wenn man aber den Fletcherschen Injektor bei senkrechter Stellung in der Weise anbläst, daß die gewöhnlich etwa 30 cm lange Flamme in eine kaum sichtbare kurze, zischende verwandelt wird, so erzielt man in freier Luft eine Temperatur, bei welcher gewöhnlicher, ziemlich dicker Platindraht sofort schmilzt. Dies ist gewiß die höchste, ohne Ofen durch Gas und Luft zu erhaltende Temperatur. Bei dieser Temperatur verliert das im doppelten Platintiegel befindliche Cersulfat in 10—15 Minuten jede Spur Schwefelsäure, ohne daß der innere Tiegel selbst nach wochenlangem Glühen nur 0,0001 g verliert.

G. Urbain benutzte für seine täglichen Atomgewichtsbestimmungen ein Öfchen, das er sich aus einer Quecksilberflasche konstruiert hatte. In 20—40 Minuten waren bei Weißglut die Sulfate in Oxyde verwandelt.

Die Braunersche Methode der Atomgewichtsbestimmung: Überführung des Cersulfats in Cerdioxyd durch Glühen, gab Schützenberger[1] bei mehreren Versuchen mit Cersulfat der gleichen Reinheit, wie das zu der vorigen Bestimmung (S. 19[illegible] benutzte, je nach der Höhe der Temperatur, bei der die Zersetzung vorgenommen wurde, verschiedene Resultate. So wurde beim Glühen auf Kirschrotglut das Atomgewicht des Cers zu 139,[illegible] und beim Glühen auf starke Rotglut (fast Weißglut) zu 139 bis 138,8 gefunden.

Bei mit gleich reinem Material ausgeführten Versuchen zur synthetischen Darstellung von Cersulfat aus Cerdioxyd, welches durch Glühen von Oxalat erhalten war, fand der Verfasser je nach der Temperatur, auf welche das oxalsaure Salz erhitzt worden war,

[1] Schützenberger, C. r. 120, p. 663 und 962; Z. alyt. 1896, 35, S. 642—646.

bei Dunkelrotglut den Wert 142—143, bei Kirschrotglut 139,7 und bei starker Rotglut (fast Weißglut) den Werth 139—138,8.

Schon frühere Forscher hatten mit ähnlichen Schwierigkeiten des konstanten Wägens zu kämpfen. Nilson[1] führte bei seinen Bestimungen des Atomgewichtes von Beryllium und Thorium diese Erscheinungen auf die hygroskopischen Eigenschaften des Materials zurück. Brauner[2] schloß diese Fehlerquelle durch einen besonders konstruierten Exsikkator aus. Von besonderem Interesse sind die letzten auf das Wägen von Cerdioxyd bezüglichen Mitteilungen Brauners.[3] Im Anschluß an diese Mitteilung und besonders an die Arbeiten von Richards[4] über Okklusion von Gasen muß man den Fehler auf die mannigfach variierte Adsorption von Luft oder Gas zurückführen; denn man kann in der Tat Resultate, wie die oben angeführten und auch von Biltz[5] beim Glühen von Thoriumacetylacetonat beobachteten nicht anders deuten. Die Adsorption von Feuchtigkeit war bei diesen Versuchen ausgeschlossen, es müssen sich also Flammengase in variabler, unkontrollierbarer Menge auf die Substanz kondensieren. Der Grund für dieses Kondensationsvermögen ist in der außerordentlich feinen Verteilung des Materials (Thorium z. B.) zu suchen, dem eine enorme Oberflächenentwicklung entspricht. Hiermit steht der interessante Umstand vollkommen in Übereinstimmung, daß geglühtes Thoroxyd nach Anätzen mit Säuren leicht kolloidale Lösungen liefert.[6] Zum Konstantglühen derartiger Oxyde wird man sich also zweckmäßig entweder elektrischer Heizvorrichtungen, bei welchen das Material Gasströmen wenig ausgesetzt ist, zu bedienen haben, oder man wird durch Vergrößerung der Genauigkeit der Gewichtsbestimmung von kleinen Quantitäten Materials und eventuelles Extrapolieren auf die Abkühlungszeit Null jene Fehlerquelle eliminieren, in welcher Richtung durch die in neuester Zeit von Nernst[7] angegebene Konstruktion einer besonders empfindlichen Wage der Weg geebnet ist.

Brauner[8] fand, daß das beim Glühen der Erdsulfate sich

---

[1] Nilson, Ber. 1882, **15**, S. 2528.
[2] Brauner, J. Ch. S. 1902, **81**, p. 1243.
[3] Brauner, Z. an. 1903, **34**, S. 218.
[4] Richards, Am. Chem. J. 1898, **20**, S. 701.
[5] Biltz, L. A. 1903, **331**, S. 357.
[6] Cleve, Bull. chim. 1874, [2] **21**, p. 117.
[7] W. Nernst und E. H. Riesenfeld, Ber. 1903, **36**, 2, S. 2086.
[8] Brauner, Proc. Chem. **17**, p. 63—64; C. C. 1901, **1**, S. 1035—1036.

bildende Oxyd stets Wyrouboffs saures Sulfat enthält, welch
beim Lanthan z. B. selbst über 500° noch unzersetzt bleibt, un
daß daher alle nach der Sulfatmethode ausgeführten Äquivalent
bestimmungen der seltenen Erden mit einem Fehler bis zu 0,
einer Einheit behaftet sind.

Ferner bedingt das stark hygroskopische Verhalten des Su
fats (La) noch eine Korrektur von + 0,2 bis + 0,3 für jede
Wert. Jones[1] widerspricht diesen Angaben, während Braune
dieselben aufrecht erhält (s. S. 190).

Wyrouboff und Verneuil[3] bestimmten aus der Menge de
Hydratwassers und aus dem Gewichte des Oxydes das Atom
gewicht.

Zur vollständigen Befreiung des Cerhydrats von der H_2SO
wird das Hydrat zwei- oder dreimal mit Alkohol gefällt, oder ma
entwässert es mehrmals bei 450°. Hierin befinden sich Wyrou
boff und Verneuil in vollständigem Widerspruch mit Brauner[4]
denn nach den Angaben des letzteren Forschers enthält das Ce
sulfat bei 630° noch 0,01 % H_2O. Wenn die Lösung keine fre
H_2SO_4 mehr enthält, erhält man nur das Hydrat $3(CeSO_4)_2 + 8H_2O$
selbst wenn man bei 85° verdampft. Das Hydrat ist sehr b
ständig und kann daher zu genauen Analysen Verwendung finde

Ist das Salz entwässert, so kann es bis gegen 500° erhit
werden, ohne eine Spur H_2SO_4 zu verlieren, das Wasser soll da
nach den Angaben von Wyrouboff und Verneuil sich
völlig entfernt sein. Nach dem Entwässern wird der Tieg
bis auf 1500° erhitzt, da erst bei dieser Temperatur ein völ
schwefelsäurefreies Oxyd erhalten wird. Unter diesen Bedingung
ergibt die Berechnung des Atomgewichtes aus der Menge d
verjagten Wassers und aus der Menge des erhaltenen Oxyd
genaue und übereinstimmende Resultate. Das aus der Menge d
Oxydes berechnete Atomgewicht ist indessen stets ein wen
höher, als das aus dem Wasserverlust berechnete. Die letzt
Spuren der Schwefelsäure lassen sich sehr schwer entfernen.

Da man die unlöslichen Oxyde des Cers, Thoriums u
Zirkons nicht direkt quantitativ in Sulfate überführen ka

[1] Jones, Am. Chem. J. **28**, p. 23—24.
[2] Brauner, Z. an. 1903, **33**, S. 317.
[3] Wyrouboff und Verneuil, C. r. **124**, p. 1300—1303; C. C. 189
2, S. 176.
[4] Brauner, s. Bd. I, S. 327—328.

(s. S. 189), so wird man die Analyse des Sulfats in allen diesen Fällen der Synthese vorziehen. Handelt es sich aber um Erden der Formel R_2O_3, also um in Salz- oder Salpetersäure leicht lösliche Oxyde, so wird man im allgemeinen die Methode der Synthese (S. 189) bei der Bestimmung des Atomgewichtes vorziehen.

2. Acetylacetonatmethode nach Biltz.[1]

Die ausgezeichnete Kristallisationsfähigkeit des Thoriumacetylatcetons legte den Gedanken nahe, dieses Salz als Ausgangsmaterial für Atomgewichtsbestimmungen zu benutzen.

Vom theoretischen Gesichtspunkte aus betrachtet, ist die Acetylacetonatmethode der Sulfatmethode ebenbürtig. Es geht dieses aus der folgenden, nach den Ableitungen von Ostwald[2] ausgeführten Rechnung hervor:

Bezeichnet man mit A und B die Verbindungsgewichte der mit dem zu messenden Elemente vom Atomgewichte x verbundenen Atomgruppen und mit p und a die gewogenen Mengen dieser Verbindungen, so berechnet sich x aus der Proportion:

$$\frac{x+B}{x+A} = \frac{p}{a}.$$

Setzt man $\frac{p}{a} = v$, differentiiert nach v und dividiert durch x, so ergibt sich für den relativen Fehler $\frac{dx}{x} = F$ der Ausdruck:

$$F = \frac{A-B}{(1-v)(Av-B)} \, . \, dv.$$

Für die Sulfatmethode, welche nach der Gleichung:

$$Th(SO_4)_2 = ThO_2 + 2SO_3$$

verläuft, ist $A = 192$, $B = 32$. Setzt man diese Werte in den gegebenen Ausdruck ein, so folgt: $F = 4{,}85 \, . \, dv$.

Für die Acetylacetonatmethode:

$$Th(C_5H_7O_2)_4 \longrightarrow ThO_2$$

ist $A = 396$, $B = 32$. Der Fehler F wird demnach $F = 4{,}67\, dv$. Wie ersichtlich, ist theoretisch die Acetylacetonatmethode jener um einen geringen, unbedeutenden Betrag überlegen; es ergibt sich ferner, daß eine weitere Gewichtsvergrößerung des mit dem

---

[1] **Biltz**, L. A. 1903, **331**, S. 350.

[2] **Ostwald**, Allgem. Chem. 2. Aufl. **1**, S. 24.

Thorium verbundenen Radikals keinen wesentlichen Vorteil mehr bieten würde, da schon die Verdoppelung (192 : 396) ohne besonders merklichen Einfluß auf die Güte des Resultats ist.

Bei der praktischen Ausarbeitung der Methode stellte sich heraus, daß es aus den umstehend beschriebenen (S. 199) Gründen nicht möglich ist, größere Mengen Thoriumoxyd vor dem Gebläse konstant zu glühen.

Die Darstellung[1] des Thoriumacetylacetons gestaltete sich folgendermaßen: Eine Lösung von 40 g Thoriumnitrat in 300 ccm Wasser wurde mit 40 g Acetylaceton[2] gemischt, daß in 120 ccm verdünntem Ammoniak und etwas Wasser gelöst war. Nach Ammoniakzusatz schied sich ein schneeweißer Niederschlag aus, der drei- bis viermal mit kaltem Wasser gewaschen und scharf abgesaugt wurde. Das Präparat wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade in absolutem Alkohol gelöst, wobei zur Vermeidung von Alkoholyse noch etwa 2 ccm Acetylaceton hinzugefügt wurden.

In die alkoholische Lösung wurde während $1^1/_2$ Stunden ein mit Watte, Natronkalk und absolutem Alkohol getrockneter Ammoniakstrom eingeleitet. Die abgeschiedenen schneeweißen Kristalle der Ammoniakverbindung wogen 35 g. Diese wurden zunächst mit 600 ccm und sodann zweimal mit je 200 ccm wasserfreiem Äther unter Rückfluß gekocht, wobei unter Ammoniakabspaltung innerhalb von zwei Stunden alles in Lösung ging. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung wurden 27 g reines, schön kristallisiertes, ammoniakfreies Acetylacetonat gewonnen. Die Kristalle blieben zunächst zur Entfernung des Äthers zwei Stunden zwischen Filtrierpapier liegen und wurden sodann im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Zur Atomgewichtsbestimmung wurden die Kristalle in einer Achatreibeschale fein zerrieben und in den zum Veraschen dienenden Platintiegel übergeführt. Die Wägung des Acetylacetons macht keine Schwierigkeiten. Man läßt den mit Substanz beschickten Platintiegel in einem mit Phosphorpentoxyd gefüllten Exsikkator einige Zeit stehen und kann ihn dann ohne weitere Vorsichtsmaßregeln zur Wägung bringen. Wünscht man die Wägung auf den luft-

[1] Ergänzend zum Kapitel „Acetylacetonate der seltenen Erden" (Bd. I, S. 366) soll hier diese Darstellung beschrieben werden.

[2] Nach Claisen (L. A. 1894, 277, S. 170) gereinigtes Handelsacetylaceton.

leeren Raum zu beziehen, so kann man sich des von Biltz zu diesem Zwecke bestimmten spezifischen Gewichts des Thoriumacetylacetons bedienen, welches sich nach der Verdrängungsmethode in Wasser zu 1,72 bezw. 1,77, nach der Schwebemethode in Chlorzinklösungen bestimmt, zu 1,77 ergibt.

Thoriumacetylacton ist etwas flüchtig; man kann es daher nicht durch direktes Verglühen in das Oxyd überführen; dampft man mit Salpetersäure ab, so ist zum Schlusse eine fast explosionsartige Verbrennung der organischen Substanz unvermeidlich. Es blieb nichts übrig, als die Substanz mit 10%iger Schwefelsäure abzurauchen. Zu diesem Zwecke wurde die konstant gewogene Substanz mit 10 ccm rückstandsfreier Schwefelsäure gemischt, der Platintiegel in einen zweiten größeren Platintiegel gesetzt und die Flüssigkeit möglichst weitgehend abgedampft. Der letzte Rest von Wasser und Schwefelsäure, sowie das abgespaltene Acetylaceton wurde, sofern sich dieses nicht schon mit den Wasserdämpfen verflüchtigt hatte, durch sehr vorsichtiges Erwärmen des Doppeltiegels mit freier Flamme entfernt. Damit hierbei nicht durch Überhitzung des Tiegelbodens ein Verspritzen eintritt, wurde der innere Tiegel vermittelst eines Dreiecks aus Platindraht so in den äußeren eingesetzt, daß sich zwischen den Wandungen und dem Tiegelboden überall eine Luftschicht befand.

Zum Schlusse wurde stark geglüht und sodann das Konstantglühen vor dem Gebläse vorgenommen. Ein nochmaliges Abrauchen des gewonnenen Oxyds mit Salpetersäure erwies sich als überflüssig. Durch die von Biltz erhaltenen, gut übereinstimmenden Resultate scheint die Brauchbarkeit der Methode belegt zu sein.

	Substanz	Thoriumoxyd	Atomgewicht
1.	3,2932 g	1,3859 g	232,65
2.	3,0614 „	1,2884 „	232,67
3.	3,3488 „	1,4094 „	232,68

C = 12,00; H = 1,0076; O = 16.

3. Oxalatmethode.

Mehrere Forscher bedienten sich zur Atomgewichtsbestimmung der Analyse der Oxalate, manche begnügten sich mit der Bestimmung des Oxydgehaltes, andere führten eine reguläre Elementaranalyse aus.

Die treffliche Übereinstimmung, welche z. B. Cleves beide Versuchsreihen — des Thoriumsulfats und Oxalats — unter-

einander zeigen, sind nämlich bei näherer Erwägung mehr sche
bar als wirklich. Legt man bei der Berechnung des Atomgewich
aus der Analyse des Oxalats das Verhältnis $2H_2O + 2C_2O_3 : Th$
zugrunde, so fällt der Wert von 234,00 auf 231,78 herab, u
da derselbe weit geringer ist als die Zahl, die sich sowohl a
dem Verhältnis $4CO_2 : ThO_2$ (233,97), als auch aus der Analy
des Sulfats (233,80) berechnet, so folgt daraus, daß die Elementa
analyse des Oxalats mit konstanten Fehlern behaftet ist. Und
dürfte nicht schwierig sein, einige Gründe dafür zu entdecke
Wie bekannt erleidet man bei der Verbrennung organisch
Stoffe aus allgemein bekannten Gründen[1] einen fast unvermei
lichen Verlust an Kohlenstoff, im Durchschnitt etwa 0,1 %. I
ist schon daraus klar, daß der Wert vom Atomgewichte d
Thoriums höher ausfallen muß, wenn man denselben aus de
Verhältnis $4CO_2 : ThO_2$ berechnet, als nach dem Verhältn
$2H_2O + 2C_2O_3 : ThO_2$, und nimmt man nun an, daß Cleve b
seinen Verbrennungen auch dem gewöhnlichen Verlust von 0,1 %
an Kohlenstoff nicht entgangen ist, so übt es einen so bedeuten
den Einfluß auf das Resultat aus, daß das Atomgewicht dadurc
bis auf 231,46 herabsinkt oder beinahe dieselbe Zahl, die au
dem Verhältnis $2H_2O + 2C_2O_3 : ThO_2$ hervorgeht und die auc
bemerkenswert genug, mit dem von Chydenius (s. S. 262) au
sechs Analysen des Oxalats berechneten Werte 231,39 aufs g
naueste zusammenfällt. Daß nun ein entsprechender Verlust b
den Analysen des Thoroxalats in der Tat stattgefunden hat, d
zeigt folgende Rechnung, wobei Nilson[2] die Mittelwerte v
Cleves Analysen benutzte.

Man erhielt in Prozenten:

Thorerde	59,44
Kohlensäure	39,34
Für Wasserstoff bleibt also übrig	1,22
	100,00

aber die Formel des Oxalats verlangt mit Anwendung des a
seinen Analysen hergeleiteten Wertes:

Thorerde . . .	ThO_2	265,92	59,64
Kohlensäure . .	$4CO_2$	176,00	39,47
Wasserstoff . .	H_4	4,00	0,89
		445,92	100,00;

[1] Fresenius, Quant. Analyse, 2, S. 25.
[2] Nilson, Ber. 1882, 15, 2, S. 2534.

und daraus ergibt sich, 1. daß der Verlust in der Tat 0,33 % (1,22—0,89) beträgt, während ein Verlust an 0,1 % Kohlenstoff 0,367 % Kohlensäure entspricht; 2. daß die Werte der Analysen keineswegs eine derartige Übereinstimmung mit den aus der Formel berechneten zeigen, die man in bezug auf eine Reihe von Versuchen, welche zur Feststellung eines Atomgewichtes angestellt sind, zu fordern berechtigt sein dürfte. Die Schlußfolgerung scheint also sehr berechtigt zu sein, daß die Analyse des Oxalats mit einem konstanten Fehler behaftet ist, der dieselbe zu dem genannten Zweck kaum anwendbar macht. Dieses geht schon aus den Versuchen von Chydenius (S. 262) hervor, denn das Oxalat ergab ihm den niedrigsten Wert des Thoriumatomgewichtes, nämlich 231,39, obwohl die sechs Analysen, woraus dieselben berechnet und worin die nach Glühen des Salzes rückständige Thorerde bestimmt wurde, untereinander die tadelfreieste Übereinstimmung zeigen; der Mittelwert des Thorerdegehaltes betrug darin 59,41 %, während Cleve 59,44 % fand. Bei Berechnung des Atomgewichtes nahm Chydenius auch die Analysen des Oxalats nur unentschlossen und bloß aus dem Grunde mit, weil es ihm nicht möglich war, irgend eine Quelle konstanter Fehler darin zu entdecken.

Außer der schon bemerkten Fehlerquelle liegt nach Nilson (a. a. O.) ohne Zweifel bei der Analyse des Oxalats noch eine Fehlerquelle in dem Umstande versteckt, daß die bei der Verbrennung desselben gebildete Kohlensäure in einem gläsernen Kugelrohr absorbiert und ohne weiteres als Gewichtszunahme derselben gewogen wurde. Man muß annehmen, da nichts anderes angegeben ist, daß das Gewicht des Rohres auf gewöhnliche Weise bestimmt wurde. Da man indessen weiß, daß Glasgefäße bei denjenigen subtilen Wägungen, welche hier in Frage kommen, keineswegs benutzt werden dürfen, ohne daß man ein ähnliches Gefäß, am besten von demselben Inhalt und Gewicht, als Tara anwendet, so dürfte aus dem Gesagten hervorgehen, daß die Oxalatanalyse nicht geeignet ist, der Bestimmung des Atomgewichtes zugrunde gelegt zu werden. Die gute Übereinstimmung, die dieselbe z. B. mit dem Cleveschen Resultat der Analyse vom Thoriumsulfat zeigt, muß natürlich unter solchen Umständen als ziemlich bedeutungslos angesehen werden (Nilson a. a. O.).

[illegible]

Da nun die fast ausschließlich angewandte, einzig zuverlässige gewichtsanalytische Bestimmungsmethode von Bunsen (s. S. [illegible]), *die auf der Überführung des Sulfats in Oxyd oder des Oxyds in Sulfat beruht, zur sorgfältigen Ausführung* immerhin mehrere Stunden *erfordert, sah sich* Krüss veranlaßt, nach einer maßanalytischen *Methode zur* Bestimmung des Atomgewichtes zu suchen. *Gemeinschaftlich mit* Loose[1] arbeitete er eine Methode aus, wonach *das Oxyd der zu* untersuchenden Erde in Säure gelöst, die *möglichst neutralisierte* Lösung mit titrierter Oxalsäure in möglichst *geringem* Überschuß gefällt und der Überschuß der Säure *im Filtrat mit* Kaliumpermanganat zurücktitriert wird. Leider *sind die auf diese* Weise erhaltenen Resultate aus leicht ersichtlichen Gründen weniger befriedigend. Bei der Fällung der Erdsalze mit freier Oxalsäure werden entsprechende Mengen Mineralsäure frei, die auf die Oxalate lösend wirken, und zwar auf die verschiedenen Erden in verschiedenem Grade (s. Bd. I, S. 298). Ferner können die Niederschläge teilweise Mineralsäure anstatt Oxalsäure gebunden behalten (s. Bd. I, S. 301). Beide Fehlerquellen wirken in

[1] Loose, Z. an. 4. S. 161; Dis., Universität München 1892, S. 27.

gleicher Richtung, man findet den Oxalsäureverbrauch zu niedrig, folglich das Atomgewicht zu hoch. In der Tat stimmen die so ermittelten Werte nicht ohne weiteres mit den gewichtsanalytischen überein, sondern es wird erst nach Multiplikation mit dem empirischen Faktor 16/17 eine annähernde Übereinstimmung erzielt. Indessen bleiben auch dann noch häufig, selbst bei Krüss' eigenen Bestimmungen, größere Differenzen bestehen, die bald über, bald unter dem gewichtsanalytisch ermittelten Wert liegen und bei Ytterbium- und stark ytterbiumhaltigen Mineralien so hoch werden, daß in diesem Falle die Methode völlig versagt. Krüss erhielt z. B.

bei einem Yttriumpräparat titrimetrisch 88,7, gewichtsanalytisch 92,
„ „ Ytterbiumpräparat „ 199,7, „ 173.

Eine Änderung der Methode von Krüss in der Weise, daß an Stelle freier Oxalsäure ein oxalsaures Salz, z. B. oxalsaures Kali, verwendet wird, ist deshalb nicht möglich, weil in diesem Falle der Niederschlag teilweise Doppelsalze der Erdoxalate mit Alkalioxalat enthält, also zu viel Oxalsäure ausfällt.

Infolge dieser Unsicherheit, die der Krüssschen Titriermethode anhaftet, hat sich dieselbe auch nicht einzubürgern vermocht, und wir finden ihre Verwendung niemals bei anderen Forschern angegeben.

Wild[1] empfand wohl bei Gelegenheit der Fraktionierung größerer Mengen Yttererden diesen Mangel an einer bequem auszuführenden Atomgewichtsbestimmungsmethode und arbeitete eine Titriermethode aus, die einerseits bequem und schnell ausführbar ist, andererseits genaue, mit der gewichtsanalytischen übereinstimmende Resultate liefert.

Als geeignete Fällungsmittel wurden die oxalsauren Alkalien gefunden, da die Erden hiermit quantitativ ausfallen. Besondere Anforderungen sind an den Niederschlag nicht zu stellen, abgesehen davon, daß derselbe neutrale Zusammensetzung haben muß, d. h. daß sämtliche Valenzen der Erde an Säureradikale gebunden sind. Während z. B. bei der gewichtsanalytischen Methode von Gibbs[2] und der maßanalytischen von Krüss das ausfallende Oxalat genau der Zusammensetzung $R_2(C_2O_4)_3$ entsprechen muß, könnte hier der Niederschlag teilweise das Radikal

[1] Wild, Z. an. 1904, **38**, S. 192.
[2] Gibbs, Am. Chem. J. **15**, p. 547.

der Schwefelsäure an Stelle der Oxalsäure enthalten, oder
könnte, wie es tatsächlich der Fall ist, ein Doppeloxalat m
oxalsaurem Kali ausfallen, ohne daß dadurch das Resultat g
ändert wird.

Zur Ausführung der Wildschen Methode löst man ei
kleine Menge, z. B. 0,1 g des Oxydes, welches zweckmäßig dur
starkes Ausglühen des aus saurer Lösung mit Oxalsäure he
ausgefällten Oxalates hergestellt wird, weil es dann in sehr fe
verteilter und darum leicht löslicher Form erhalten wird, in ein
genau gemessenen Menge, z. B. 30—40 ccm $^1/_{10}$ n. Schwefelsäu
unter Erhitzen auf, fügt etwa 5 ccm Kaliumoxalatlösung (1:
zu und titriert mit $^1/_{10}$ n. Natronlauge unter Verwendung v
Phenolphtalein als Indikator zurück.

Die Kaliumoxalatlösung muß selbstverständlich auf Neutr
lität geprüft sein.

Bezeichnet m das Gewicht der angewandten Menge Substan
in Gramm, n die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$
Schwefelsäure, R das gesuchte Atomgewicht, so gilt unter Be
rücksichtigung des Faktors $\frac{SO_4}{2} = 0{,}004$ folgende Gleichung:

$$R_2O_3 : 3\,SO_3 = m : 0{,}004,$$

folglich

$$R_2O_3 = \frac{3\,SO_3\,m}{0{,}004\,n} = \frac{240\,m}{0{,}004\,n}$$

$$R = 30000\,\frac{m}{n} - 24.$$

Beim Vergleich dieser Methode mit der gewichtsanalytisch
hat Wild für eine Anzahl sehr reiner, wenn auch nicht abso
reiner Substanzen folgende Zahlen erhalten:

	gewichtsanalytich	maßanalytisc
Lanthanoxyd	139,0	139,2
Neodymoxyd	143,0	143,3
Samariumoxyd	150,1	149,8
Yttriumoxyd (schwach erbiumhaltig).	92,5	92,6
Erbiumoxyd	165,9	165,9
Ytterbiumoxyd	173,0	172,8

Die erzielte Übereinstimmung ist eine gute und für gewöh
lich völlig ausreichende, die Titration ist aber so scharf, daß ma
bei sorgfältigem Einstellen der Lösungen sicherlich noch ei
größere Genauigkeit erzielen könnte, denn die obigen Bestin

mungen wurden unter ungünstigen Verhältnissen ausgeführt insofern, als die zur Verfügung gestandene analytische Wage älterer Konstruktion fortwährenden Erschütterungen von Maschinen ausgesetzt war und nur Wägungen bis zur dritten Dezimale gestattete.

Es ist selbstverständlich, daß anstatt mit Kaliumoxalat die Fällung auch mit einer genau gemessenen Menge titrierter Oxalsäure, deren Menge bei der Berechnung zu berücksichtigen wäre, vorgenommen werden könnte. Die Verwendung des neutralen Kaliumoxalats empfiehlt sich insofern, als die Menge dieses Zusatzes nicht genau abgemessen werden braucht. Wie erwähnt, ist die Filtration des Niederschlages unnötig, so daß sich die ganze Bestimmung in wenigen Minuten ausführen läßt.

Da die Niederschläge bei Gegenwart von Alkali immer Alkali in Form von Doppeloxalat enthalten, muß man bei Wiedergewinnung der Erden dieselben mehrere Male mit Wasser extrahieren, lösen und mit Ammoniak fällen, s. S. 1.

2. Permanganatmethode.

Von allen organischen Säuren zersetzt nur die Oxalsäure eine Kaliumpermanganatlösung schon in der Kälte und kann durch das letztere Reagens vollständig titriert werden. Fr. Stolba[1] verwendete daher diese Methode zum Titrieren reinen Ceroxalats und Brauner[2] zur Bestimmung des Atomgewichts von Cer, (Atomgew. hiernach 140,01), Thorium, Praseodym und Lanthan, nachdem Gibbs[3] sich ebenfalls derselben bedient hatte. Während man bei der Maßanalyse anderer Oxalate durch Chamäleon sich an den Punkt halten muß, wo eben die rötliche Färbung eintritt und verbleibt, besitzt man beim Cer ein zweites Kennzeichen, daß alle Oxalsäure oxydiert ist. Die Oxydation des Cers erfolgt nämlich bei Gegenwart von Oxalsäure nicht, sondern erst, wenn letztere vollständig entfernt ist, so daß die eintretende Gelb-

[1] Fr. Stolba, Separat-Abdr. aus Sb. P. Juli (20. Dez. 1878), Prag; C. C. **10** (3), S. 595; J. 1878, S. 1059; Sb. P. v. 4. Juli 1879; Ch. N. 1880, 41, S. 31; C. C. **10** (3), S. 812; Z. alyt. 1880, **19**, S. 194; J. 1879, S. 1044; das. 1880, S. 1178.

[2] Brauner, Ch. N. **71**, S. 285; Trans. of the Chem. Soc. 1902, **81**, p. 1264—1267; Z. an. 1903, **34**, S. 114.

[3] Gibbs, Proc. Amer. Acad. 1893, **28**, p. 260; Am. Chem. J. 1893, 15, p. 546—566; C. C. 1894, **1**, S. 180.

färbung, eine Folge der Oxydation des Cers, uns diesen Punkt zu erkennen gibt. Infolge dieses Umstandes verschwindet nach eben vollendeter Oxydation der frei gewordenen Oxalsäure des Ceroxalats die eingetretene Permanganatfarbe (erst nach ca. 30 Sekunden — Brauner und Batěk[1]) nicht spurlos, sondern es tritt an ihre Stelle eine verbleibende deutliche Gelbfärbung. Brauner und Batěk betrachteten das Verbleiben der rötlichen Farbe einige Sekunden hindurch (ca. 20) als Endpunkt.

Stolba[2] empfiehlt, das Ceroxalat in heißer verdünnter Schwefelsäure zu lösen und die titrierte Chamäleonlösung vorsichtig hinzuzufügen, bis die rote Färbung stehen bleibt. Man kann hierbei nach vollendeter Lösung des Ceroxalats in der heißen verdünnten Schwefelsäure mit der Titrierung beginnen, und dieses ist, wo es angeht, das Beste, oder man kann auch so vorgehen, daß man die über dem noch ungelöst gebliebenen Ceroxalat stehende Auflösung bis zum Eintritt der roten Färbung titriert, abwartet, bis sich wieder ein Teil gelöst hat, nun wieder Chamäleonlösung hinzufügt usw. bis zur vollendeten Lösung allen Ceroxalats. Da man jedoch alles Ceroxalat auflösen muß, um es titrieren zu können, so ist es am besten, die Auflösung des Ceroxalats in der verdünnten Schwefelsäure durch Erwärmen auf etwa 60—70° C. unter Umrühren oder Umschwenken im Kolben zu bewirken und hierauf zu titrieren.

Lanthan- und Didymoxalat bestimmte Stolba (a. a. O. 1883) auf die gleiche Weise und fand für Didymoxalat konstant einen etwas höheren Gehalt an Didymoxyd, gegen die gewichtsanalytische Bestimmung, wobei zu bemerken ist, daß er für Didym = 146,5, also ein viel zu hohes Atomgewicht angenommen hatte. Lanthanoxalat ergab sehr befriedigende Zahlen.

Das Atomgewicht des Praseodyms bestimmte C. v. Scheele[3] zur Kontrolle nach dieser Methode. Brauner bemerkte schon öfter, daß in geheizten Zimmern die oberen Schichten der in Büretten befindlichen volumetrischen Lösungen eine um einen oder mehrere Grade höhere Temperatur als die untersten Schichten besitzen können, wodurch bei so genauen Titrationen, wie diejenige zur Atomgewichtsbestimmung, ganz unzulässige, bedeutende

[1] Brauner und Batěk, a. a. O. 1903.

[2] Stolba, Sb. P. 1882; Separat-Abdr. hieraus: C. C. 1883 (3) 14, S. 312—318.

[3] C. v. Scheele, Z. an. 1898, 17, S. 320.

Fehler bedingt werden. Es ist überhaupt kaum möglich, die Lösung in einer Bürette bei einer durchwegs gleichen Temperatur zu erhalten, so daß es illusorisch ist, die von Casamajor, Wagner u. a. vorgeschlagenen Temperaturkorrektionen anzubringen.

Um die erwähnte Ungenauigkeit zu vermeiden, arbeitete Brauner (1903, S. 209—211) mit festem Kaliumpermanganat.

Zunächst wurde eine einem Gramm Ceroxalat äquivalente Menge sehr sorgfältig gereinigtes, neutrales Ammoniumoxalat abgewogen. Dann wurde eine etwa um 1 mg kleinere Menge reines Kaliumpermanganat, als dem abgewogenen Ammoniumoxalat äquivalent ist, genau abgewogen. Da das Salz sich nur langsam in Wasser löst, so wurden sehr feine Kristalle (mittels eines Platinsiebes vom feinsten Pulver befreit) Kaliumpermanganat benutzt. Hierauf wurde das Ammoniumoxalat in 12%iger Schwefelsäure gelöst, auf 60° erhitzt und die wäßrige Lösung des festen Permanganats nach und nach hinzugefügt. Der benutzte Erlenmeyerkolben wurde dabei gewöhnlich von einer zweiten Person beständig umgerührt. Das Ende der Reaktion wurde dann mittels $n/10$ Permanganatlösung, welche sich in einer Bürette, die 0,02 große Tropfen lieferte, befand, ermittelt. Es wurde dazu gewöhnlich nur etwa 0,3 ccm verwendet, so daß jedwede Korrektion wegfällt. Nach Abzug der dem flüssigen Permanganat entsprechenden Menge festen Ammoniumoxalats von der gewogenen Menge des letzteren und nach Anbringung der Vacuumkorrektionen fand Brauner durch mehrere übereinstimmende Versuche, daß das von ihm benutzte Kaliumpermanganat eine normale Zusammensetzung und demnach auch normalen Titer besaß.

Erst nach dieser Feststellung wurde eine abgewogene Menge Ceroxalat mit der oben verwendeten Menge 12%iger Schwefelsäure auf 60° erwärmt und in gleicher Weise mittels einer wäßrigen Lösung einer abgewogenen, aber um etwa 1 mg kleineren Menge (dieselbe wurde auf Grund eines vorläufigen Versuches mit flüssigem Permanganat berechnet) titriert. Das Ende der Reaktion wurde mit einem weniger als 1 ccm betragenden Volumen einer $n/10$ Lösung ermittelt. Das Ende der Reaktion zeigte sich durch eine eben deutlich eingetretene grünlichgelbe Färbung der Flüssigkeit; war dieselbe zu stark, so wurde mit $n/100$ zurücktitriert. Das Mittel vieler Versuche lieferte das Atomgewicht des Cers = 140,246.

Dreizehnter Abschnitt.

Die Atomgewichte der Elemente seltener Erden.

Die Atomgewichte der Elemente seltener Erden sind seit dem Anfange vorigen Jahrhunderts von mehreren Chemikern bestimmt worden, jedoch weichen von einer ansehnlichen Zahl die Werte, besonders aber die scheinbar zuverlässigsten, um ein oder mehr Prozente voneinander ab, ohne daß es in vielen Fällen möglich ist, mit Bestimmtheit anzugeben, welcher der gefundenen Zahlen der Vorzug zu geben ist. Obwohl man in vielen Fällen die Differenzen auf den wechselnden Reinheitsgrad der Präparate, deren Herstellung zu den schwierigsten Aufgaben der anorganischen Chemie zählt, zurückführen kann, dürften doch manchen Leser dieses Abschnittes die großen, oft unvermittelten Unterschiede nicht nur der von verschiedenen, sondern sogar von ein und demselben Forscher gefundenen Zahlen überraschen.

Die Erfahrung hat nämlich gelehrt, daß gerade bei den seltenen Erden, selbst die nach besten Methoden ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen um mehrere Einheiten falsch sein können, wenn später nachgewiesen wird, daß das benutzte Material ein Gemenge war. Als Beispiel sei nur die Geschichte von Scandium, Yttrium, Didym und Erbium angeführt.

Ich gebe im vorliegenden eine kurze Übersicht der ausgeführten Bestimmungen unter Berufung auf die Originalabhandlungen und die Werke von Becker[1], Clarke[2], L. Meyer und Seubert[3], sowie von Ostwald.[4] Die Beurteilung der einzelnen

[1] G. F. Becker, Constants of Nature, Part IV, Washington 1880.
[2] F. W. Clarke, Constants of Nature, Part V, Washington 1882.
[3] L. Meyer und Seubert, Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig.
[4] Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Leipzig 1884.

Bestimmungen füge ich kurz bei, falls aus der Literatur eine solche sich ergibt.

Die über dem Abschnitt eines jeden Elementes befindlichen Atomgewichtszahlen sind der Tabelle der Atomgewichtskommission der Deutschen chemischen Gesellschaft entnommen.

I. Die Atomgewichte der Ceritelemente.

1. Cerium – Ce = 140,25 (O = 16); 139 (H = 1).

Das Atomgewicht des Cers ist so angenommen, daß die beiden Oxyde die Formeln Ce_2O_3 und CeO_2 und die Namen Ceroxyd (früher Oxydul) und Cerdioxyd (früher Oxyduloxyd und Hyperoxyd) erhalten, da Hyperoxyd das von Lecoq de Boisbaudran[1] und Cleve[2] untersuchte Oxyd CeO_3 bezeichnet.

Hisinger, Schweig. Jour. **17**, S. 424; Pg. A. 1826, **8**, S. 186; Becker, S. 34; Meyer und Seubert, S. 23—24; Ostwald, S. 59.

Aus Hisingers im Jahre 1814—1816 gemachten Angaben folgt die Zahl 137,57.

„Nach den Versuchen von Hisinger nehmen 100 Teile Cerium im Oxydul 14,821 Teile Sauerstoff auf, woraus folgt, daß das Atom des Ceriums 574,72 wiegt, oder 92,049mal soviel als das des Wasserstoffs."

Offenbar ist das Referat in dieser Form unrichtig, der Sinn desselben soll sein: 100 Teile Ceroxydul enthalten 14,821 Teile Sauerstoff. Meyer und Seubert berechnen dann, unter Annahme des zweiwertigen Cers, fast übereinstimmend mit Berzelius:

Ce = 574,72 (O = 100) oder 91,72 (H = 1); also für C̈e: 137,57;
Becker = 137,93 (O = 16).

Das Material war unrein, da zu jener Zeit Lanthan und Didym noch nicht entdeckt waren.

Beringer, L. A. 1842, **42**, S. 134; Meyer u. Seubert, S. 84; Ostwald, S. 60; Becker, S. 34; Clarke, S. 221.

Die ersten Proben gereinigter Cerverbindungen analysierte Beringer zu Zwecken der Atomgewichtsbestimmungen, jedoch waren seine Salze rosafarben, enthielten also noch Didym.

Cercarbonat wurde in Salzsäure gelöst und in dem neutralen Chlorid sowohl die Erde als das Chlor bestimmt. In vier Ver-

---

[1] Lecoq de Boisbaudran, C. r. **100**, p. 605.
[2] Cleve, Bull. chim. **43**, p. 53.

[illegible] wurden aus einer neutralen Chlorürlösung 7,2961 Chlorsilber und 2,9136 Dioxyd erhalten, woraus Ce = 142,3 (zwischen 141 und 146) folgt (Ostwald). Nach Meyer und Seubert 141,85 (H = 1).

Die Analyse des trockenen Cerosulfats gab in drei Versuchen übereinstimmende Zahlen auf 4,075 Substanz 2,3580 Dioxyd und 5,044 Baryumsulfat somit gleichfalls Ce = 142,3 (Ostwald). Nach Meyer und Seubert 142,0 (H = 1).

Endlich gaben 1,075 [illegible] 0,7115 Dioxyd und 1,150 desselben Präparates 0,1138 Wasser und 0,3282 Kohlensäure, somit Ce = 141,6.

Becker führt den Durchschnittswert Ce = 138,48 an.

Rammelsberg, Pg. A. 1842, 55, S. 65; das. 1859, 108, S. 44; Sb. B. 1859; J. pr. 77, S. 69; J. pr. 1843, 30, S. 186; Becker, S. 35 und 36; Clarke, S. 224; Meyer und Seubert, S. 126; Ostwald, S. 60.

Die von Rammelsberg im Jahre 1842 ausgeführte Analyse des wasserfreien Sulfats führte zu Ce = 134,3; später (1859) verbrannte er oxalsaures Cer im Platinschiffchen mit vorgelegtem Kupferoxyd im Sauerstoffstrome und erhöhte die Zahl auf 138,2 (Ostwald); nach Meyer und Seubert 137,9 (H = 1); nach Becker 137,98 und 138,216 (O = 16).

Hermann, J. pr. 1843, 30, S. 184; Becker, S. 34—35; Meyer und Seubert, S. 171; Ostwald, S. 60; Becker, S. 222.

Eine Analyse von Hermann ergab auf 23,523 wasserfreiem Sulfats 29,160 Baryumsulfat, mithin ein Atomgewicht 139,4 (Ostwald); nach Meyer und Seubert 137,9 (H = 1); nach Becker 138 (O = 16).

Marignac, Arch. sc. ph. et nat. 1848 (1) 8, p. 273; An. Chim. (3) 27, p. 209; L. A. 1849, 68, S. 212; J. pr. 1849, 48, S. 421; Meyer und Seubert, S. 171; Ostwald, S. 60; Becker, S. 135; Clarke, S. 222—223.

Getrocknetes schwefelsaures Cer wurde durch Chlorbaryum gefällt und das Baryumsulfat gewogen, für Ce ergab sich 140,4 bis 141,5 (Ostwald); 141,3 (Meyer und Seubert), H = 1.

Da der schwefelsaure Baryt stets Cer enthielt und auch in cerhaltigen Flüssigkeiten in merkbarer Menge löslich ist, stellte Marignac eine weitere Versuchsreihe an.

Die Lösung des Sulfats wurde mit einem geringen Überschuß an titrierter Chlorbaryumlösung versetzt und dieser zurück-

titriert. Das Salz stammte von vier Kristallisationen; es wurde durch das Titrieren für jeden Versuch ein oberer und ein unterer Grenzwert ermittelt; das Mittel aus beiden ist zur Berechnung verwendet. Von neuen Versuchen hat Marignac nur sieben zugezogen; für H = 1 ergab sich 141,5 (Meyer und Seubert); für O = 16 141,79 (Becker).

1853 verwarf Marignac[1] diese Zahl. Er glaubt, daß das richtige Atomgewicht Ce = 137,655 sei. Spezielle Gründe dafür gibt er nicht an. Als Grund der Unrichtigkeit der Versuche von 1848 nennt er das Niederfallen von Cersulfat mit dem Baryumsulfat (Meyer und Seubert). Ostwald bezieht sich auf die Zahl 133,5 aus dem Arch. sc. ph. et nat von 1853.

J. Jegel bei R. Bunsen, L. A. 1858, **105**, S. 46; J. pr. **73**, S. 200; Meyer u. Seubert, S. 172; Ostwald, S. 60; Becker, S. 35; Clarke, S. 223.

Die wertlosen Bestimmungen von Kjerulf[2] (Ce = 174,56; Becker, O = 16) übergehend (Clarke), gelangen wir zu den Arbeiten von Jegel und Bunsen. Die Verbrennung des Ceroxalats ergab aus 0,3530 Substanz 0,1913 Dioxyd mit 5,13 % überschüssigem Sauerstoff, also 0,1815 Oxyd und 0,0506 Wasser, somit Ce = 138,1 (Ostwald).

Eine Analyse des Cersulfats gab 3,3685 Baryumsulfat und 1,5592 Ceroxyd, dessen Menge nicht direkt, sondern durch Abzug des überschüssigen Sauerstoffs vom Gewicht des beim Glühen entstandenen Dioxydes bestimmt worden war. Das Atomgewicht folgt zu Ce = 137,8 (Ostwald); 138,0 (Meyer und Seubert; H = 1); 138,192 (Becker, O = 16).

Rammelsberg 1859 s. oben 1842.

C. Wolf, Am. J. Sc. 1868 (2) **46**, p. 53; Z. alyt. 1869, **8**, S. 525; Zeitsch. Chem. **11**, S. 671 — nach Wolfs Tode von F. A. Genth publiziert; Meyer und Seubert, S. 155; Ostwald, S. 60; Becker, S. 36, Clarke, S. 224.

Bei allen bis zum Jahre 1867 ausgeführten Bestimmungen kamen Cerpräparate zur Verwendung, die größere oder geringere Mengen von fremden Erden enthielten, da das erhaltene Cerdioxyd mehr oder weniger bräunlich gefärbt war. Im Jahre 1867 unter-

[1] Marignac, Arch. sc. ph. et nat. 1853 (3) **38**, p. 151; J. pr. 1853, 59, S. 382.

[2] Kjerulf, L. A. **87**, S. 12.

nahm C. Wolf im Bunsenschen Laboratorium eine ausgedehnte Untersuchung über diesen Gegenstand, die infolge seines plötzlichen Todes leider unvollendet geblieben war und seitdem von keiner Seite mehr in Angriff genommen wurde. Aus Wolfs Aufzeichnungen sei das Folgende angeführt, da es für die Beurteilung des Reinheitsgrades seines Präparates, sowie der Atomgewichtsbestimmung von Wichtigkeit ist.

Das aus rohen „Ceritoxyden" dargestellte Oxydnitrat wurde durch Eingießen in kochendes schwefelsäurehaltiges Wasser zersetzt und der Niederschlag von basischem Oxydnitrat *N* in das Sulfat umgewandelt. Dasselbe wurde mindestens zehnmal umkristallisiert. Zur Analyse erhitzte Wolf das Sulfat (Brauner nahm das Sulfat mit $8H_2O$ zur Berechnung an; 1893 hat er die Wolfschen Analysenzahlen umgerechnet, s. S. 224) über freier Flamme im doppelten Platintiegel, um den Wassergehalt zu bestimmen, und aus der wäßrigen Lösung des so erhaltenen wasserfreien Sulfats fällte er durch eine kochende konzentrierte Lösung von Oxalsäure das Oxalat. Durch vorsichtiges Glühen desselben erhielt er das Oxyd. Im Filtrat wurde die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

Der über Ce_2O_3 [in Ce_2O_4] überschüssig vorhandene Sauerstoff wurde jodometrisch bestimmt. Aus diesen vier Daten (H_2O, CeO_2, Ce_2O_3 und SO_3) wurde zuerst die Zusammensetzung des wasserfreien Cerosulfats, und daraus erst das Äquivalent des Ceriums berechnet.

Da das bei dieser ersten Versuchsreihe erhaltene Cerdioxyd bräunlich gefärbt war, so wurde ein Teil des Niederschlages *N* durch Auflösen und Eingießen in kochendes Wasser gereinigt, wobei der Niederschlag Na resultierte.

Bei der damit ausgeführten zweiten Versuchsreihe resultierte ein viel heller gefärbtes Cerdioxyd. In derselben Weise erhielt Wolf eine Anzahl Niederschläge, wobei die Farbe des Cerdioxyds immer heller wurde, jemehr Fällungen mit ihm vorgenommen waren; einen Niederschlag bezeichnet er als beinahe weiß („almost with"), einen anderen als „weiß".

Dabei war der Umstand sehr auffallend, daß bei jeder Reinigung, mit zunehmender weißer Farbe des Oxyds das Äquivalent des Ceriums abgenommen hatte.

In Wolfs Originalabhandlung sind folgende Resultate der einzelnen Versuchsreihen aufgeführt. Äquivalent des

Ce I. 46,187. III. 45,760. IV. 45,699. V. 45,664.

Das Dreifache dieser Zahlen wäre das Atomgewicht des Ceriums

I. 138,561. III. 137,280. IV. 137,097. V. 136,992.

Wenn man mit Clarke der Berechnung die mit kleinsten Fehlern behaftete Bestimmung des Verhältnisses $Ce_2(SO_4)_3$ zu $2CeO_2$ zugrunde legt, so ergeben sich die folgenden Zahlen (für $O = 16$, $S = 32,06$)

Ce I. 139,64. II. 138,27. III. 138,04. V. 138,00.

Aus diesen Versuchen zieht Wolf den Schluß, daß diese auffallende Abnahme des Atomgewichtes des Ce kaum von der alleinigen Beseitigung des Didyms herrührt, sondern, daß den ersten Portionen möglicherweise eine fremde Substanz beigemengt war.

Demnach wurde bei sukzessiven Reinigungen der Prozentgehalt des CeO_2 im Sulfat von 60,559 bis auf 60,265 vermindert; letzterem Gehalt entspricht Ce = 138,02 (Ostwald); 137,66 bis 137,70 — H = 1 (Meyer und Seubert); 136,992 — O = 16 (Becker).

Aus dem Verhältnis $Ce_2O_4 : 3SO_3$ berechnet Brauner (1903) aus den Wolfschen Analysenzahlen Ce = 137,78 (O = 16), findet also eine mit der von Wolf identische Zahl, die aber unrichtig ist.

C. H. Wing, Am. J. Sc. 1870 (2) **49**, p. 358; im Auszuge in Ber. 1870, S. 309; Zeitsch. Chem. 1870, S. 597; Bull. chim. (2) **14**, p. 202; Meyer und Seubert, S. 155; Ostwald, S. 60; Becker, S. 36 bis 37; Clarke, S. 226.

Wing wiederholte im Jahre 1870 Wolfs Reinigungsprozeß, ohne aber weiter zu gehen, und sein reinstes Material ergab die Zahl Ce = 137,85. Aus den Versuchen von Wolf und Wing berechnet Clarke die Zahl Ce = 138,039. 2,3411 wasserfreies Sulfat ergaben 1,4104 Dioxyd, demnach nach Ostwald Ce = 137,87, nach Meyer und Seubert 137,52 (H = 1); nach Becker 137,01 (O = 16).

Mendelejeff, Bull. Akad. St. Pétersburg 1870, p. 445; Becker, S. 37; s. Brauner, Z. an. 1904, **34**, S. 105.

Vom theoretischen Standpunkte war bis zum Jahre 1870 kein Grund vorhanden, um daran zu zweifeln, daß das Atomgewicht des Ceriums C̈e = 92—94 beträgt, und auf Grund dieser

älteren Ansicht wurde noch die Arbeit Bührigs im Jahre 1875 ausgeführt.

Als Mendelejeff sein periodisches Gesetz aufstellte, bewies er im Jahre 1870 durch die Bestimmung der Wärmekapazität des metallischen Ceriums, daß das wahre Atomgewicht dieses und anderer Elemente der seltenen Erden um die Hälfte größer ist, als man bisher annahm (s. S. 273) und speziell beim Cerium wies er[1] darauf hin, daß das richtige Atomgewicht des Ceriums voraussichtlich höher gefunden werden wird, als die bisher sich ergebende Zahl Ce = 138, d. i. daß es ungefähr Ce = 140 betragen wird.

H. Bührig, J. pr. 1875 (2) **12**, S. 222; Meyer und Seubert, S. 126; Ostwald, S. 60—61; Becker, S. 37; Clarke, S. 226—228.

Während die bisherigen Daten auf ein Atomgewicht unter 140 führen, hat Bührig in einer Reihe sorgsamer Analysen des Ceroxalats einen höheren Wert erhalten. Das Material soll didymfrei gewesen sein, verbrannt wurden bei der Atomgewichtsbestimmung große Ceroxalatmengen im Sauerstoffstrome; das resultierende Cerdioxyd war gelb bis lachsfarben.

Beim Verbrennen des lufttrockenen Ceroxalates im Sauerstoffatome wurden Wasser und Kohlensäure aufgefangen. Das Gewicht des Wassers von dem des Salzes abgezogen ergab die Menge des angewendeten wasserfreien Ceroxalats. In fünf Versuchen wurde auch das zurückbleibende Cerdioxyd gewogen. Aus dem Verhältnis, daß 98,0660 Substanz 21,8686 Wasser und 36,7688 Kohlensäure gaben, folgt Ce = 141,54, zwischen 141,50 und 141,58, aus dem Verhältnis zwischen Dioxyd und Kohlensäure, 23,9052 zu 18,1859 in den letzten fünf Versuchen folgt Ce = 141,51 zwischen 141,46 und 141,53 (Ostwald); Meyer und Seubert berechnen 141,17—141,21 (H=1); 140,648 (Becker — O = 16).

Hillebrand, Pg. A. 1876, **158**, S. 71.

Durch die Hillebrandsche Bestimmung der Wärmekapazität des Ceriums (und des La und Di) wurde der Befund und die Ansicht Mendelejeffs (s. 1870) bestätigt, d. i. das Atomgewicht für Cerium = 140 gefunden.

---

[1] Mendelejeff, Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 68; Das natürliche System der Elemente, S. 84.

H. Robinson, Proc. Lond. **37**, p. 150; Ch. N. **50**, p. 251; C. C. 1886, **25**, S. 148; Z. alyt. 1886, **25**, S. 148; s. Brauner, Sb. W. 1886, **92**, 2, S. 814.

Robinson reinigte die Cererde ebenso wie Bührig nach Gibbs (Bd. I, S. 144). Die zuletzt erhaltene didymfreie Cerlösung wurde mit Oxalsäure gefällt und das lufttrockene Oxalat durch Glühen in einer Chlorwasserstoffatmosphäre in Chlorid umgewandelt.

Das in Wasser gelöste wasser- und salzsäurefreie Chlorid wurde mit einer Silberlösung nach Stas titriert. Als Mittel von sieben Versuchen (unter Berücksichtigung der Luftverdrängung) findet Robinson die Zahl Ce = 140,2593 (O = 16), oder Ce = 139,9035 (H = 1).

Diese Zahl ist nach den Erfahrungen Brauners als sehr genau anzusehen, da bei der benutzten Methode alle möglichen Versuchsfehler auf das Minimum reduziert werden.

B. Brauner, Mhft. Ch. 1885, **6**, S. 785—807; Sb. W. 1886, **92**, 2, S. 814; Z. alyt. **25**, S. 611.

Brauner reinigte sein Cerpräparat nach der basischen Nitratmethode (Bd. I, S. 212), löste jedoch den Niederschlag des basischen Cerinitratsulfats nicht in Schwefelsäure, sondern in Salpetersäure. Dieses ist der wesentliche Vorteil der Braunerschen Methode, da ein Überschuß von Salpetersäure viel leichter zu verdampfen ist und Cerinitrat leichter hydrolitisch gespalten, somit die Ausbeute vermehrt wird. Während Wolf die Fällung nur fünfmal vornehmen konnte, erhielt Brauner durch mühsame Wiederholung des Prozesses eine Reihe von 11 Niederschlägen und entsprechenden Filtraten.

Zur Atomgewichtsbestimmung eignete sich nur das Sulfat Bührig hatte allerdings die Sulfatmethode verworfen, da das Sulfat immer freie Schwefelsäure hartnäckig zurückhält und diese durch wiederholtes Umkristallisieren nicht entfernen läßt, ferner sollte man bei niedriger Temperatur die letzten Spuren Wasser nicht entfernen können. Die Fehler der Baryumsulfatfällung waren längst erkannt.

Die erste Fehlerquelle vermied Brauner, indem er das Sulfat mit Alkohol ausfällte, das noch durch fremde organische Substanzen verunreinigte Sulfat schwach glühte und in kaltem Wasser löste. Nach dem Eintauchen der filtrierten Lösung in kochendes Wasser verwandelt sich beim Berühren mit einem

Glasstabe die übersättigte Lösung zur Hälfte in feines Kristallpulver des Salzes $Ce(SO_4)_3 + 6H_2O$. Dasselbe wird auf einem Platinkonus filtriert und kann sofort in einem Glase aufgehoben werden, da es schon beim Erkalten auf geglättetem Filtrierpapier trocken wird.

Da sich das wasserhaltige Sulfat weniger zur Atomgewichtsbestimmung eignet, wurde dasselbe im Schwefelbade (s. S. 196) entwässert. Aus dem Verhältnis des beim Glühen erhaltenen Oxyds zum wasserfreien Sulfat (Niederschlag 11) berechnete Brauner Ce = 140,2210 (O = 16).

Vergleicht man diese Resultate mit denjenigen von Robinson Ce = 140,2593 (O = 16), so muß man eine auffallende Übereinstimmung bestätigen.

P. Schützenberger, C. r. **120**, p. 663, 962 und 1143; Z. alyt. 1896, **35**, S. 642—646; Schützenberger und Boudouard, C. r. 1897, **124**, p. 483.

Schützenberger bestimmte das Atomgewicht des Cers gelegentlich seiner Untersuchungen über die seltenen Erden im Cerit. Das Cerpräparat wurde nach Debray (Bd. I, S. 129) und der Sulfatmethode (Bd. I, S. 355) dargestellt. Zur Atomgewichtsbestimmung wurde der Schwefelsäuregehalt des Sulfats in der Weise ermittelt, daß aus der wäßrigen Lösung des Cerosalzes mit reiner Natronlauge doppelt gefällt und in den vereinigten mit Salzsäure angesäuerten Filtraten die H_2SO_4 mit Chlorbaryum bestimmt wurde. Aus dem erhaltenen Baryumsulfat berechnete Schützenberger das Atomgewicht des Cers 139,45 und 138,[illegible] durch Verglühen des Sulfats bei Weißglut, 139,0 durch Verglühen des Oxalats.

Hierauf erwidert Brauner[1], daß er für das Cer ein höheres Atomgewicht mittels Titration des Oxalats mit Kaliumpermanganat gefunden hat, wonach sich Ce = 140,01 berechnet. Die Schützenbergersche Zahl 139,5 hält Brauner für unrichtig.

Wyrouboff und A. Verneuil, C. r. 1897, **124**, p. 1233, 1300—1303; Bull. chim. 1897 (3) **17**, p. 679—690; s. auch die Replik von Brauner, Z. an. 1903, **34**, S. 105 und 207.

Verfasser weisen auf die Schwierigkeit hin, das kristallisierte Sulfat gänzlich schwefelsäurefrei zu erhalten; durch Fällung mit Alkohol, wie es bereits 1885 Brauner that, soll dieses ge-

[1] Brauner, Ch. N. **71**, p. 283; Z. alyt. 1896, **35**, S. 641—646.

lingen. Zahlreiche Versuche führten zu der Ansicht, daß die Bestimmung des Atomgewichtes aus dem Wassergehalt des Sulfats $Ce_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ ermittelt werden kann. Bei 250° wurde das Salz entwässert, was nach Brauners (1903) Urteil eine zu niedrige Temperatur ist, um vollständige Entwässerung herbeizuführen; für Ce wurde 139,05 gefunden.

Verfasser[1] bestreiten die Richtigkeit der von Boudouard[2] für das Atomgewicht des Cers erhaltenen Zahlen, die von den ihrigen abweichen und auf die Existenz zweier Cerelemente von sehr verschiedenem Atomgewicht hindeuten. Ebenso wird das Verfahren, welches Brauner 1885 das Atomgewicht lieferte, als fehlerhaft bezeichnet.[3]

G. Kölle, Dis., Universität Zürich 1898, S. 1—50; s. Brauner, Z. an. 1903, **34**, S. 106.

Kölle arbeitete nach der Braunerschen Methode aus dem Jahre 1885 und gelangte zu dem Atomgewichte Ce = 138,81, bemerkt aber, daß seine Arbeit nicht den Anspruch auf Exaktheit erhebt, wie dieses diejenige Brauners beansprucht.

Holm, Dis., München 1902.

Monazitmaterial wurde mit Hilfe der Ammondoppelnitrate auf Cer verarbeitet. Das reinste Produkt gab durch Verglühen des Sulfats 139,83. Dieses Material mit Oxalsäure in 50 Fraktionen zerlegt, zeigte als I. Fraktion Ce = 139,79, als letzte Fraktion Ce = 139,92. Als Mittel der Werte 140,05 und 139,55 berechnet Holm Ce = 139,8.

B. Brauner und Alexander Batěk, Z. an. 1893, **34**, S. 103—123, 207 bis 237; Ch. N. **71**, p. 284.

Die ausgeführten Analysen des Sulfats und Oxalats, welche Salze aus durch verschiedene und untereinander kombinierte Methoden gereinigten Cerpräparaten dargestellt wurden, bestätigen, daß der bisher von Robinson und Brauner erhaltene Wert Ce = 140,25 dem wahren Atomgewicht des Ceriums sehr nahe kommt.

Dagegen erklären die Verff. die von Wyrouboff und Verneuil erhaltene Zahl Ce = 139,38 für unrichtig, denn kein ein-

[1] Wyrouboff unb Verneuil, C. r. 1897, **125**, p. 950—951; C. C. 1898, **1**, S. 235.

[2] Boudouard, C. r. **125**, p. 772; C. C. 1898, **1**, S. 17.

[3] Les actualités chimiques, I, Nr. 1. Sur la classification périodique des éléments par M. Wyrouboff, p. 28; ferner Revue Scientifique 1900.

ziger von den mit dem aus verschiedenen Fraktionen des reine Ceriums dargestellten Material ausgeführten Versuchen erga ein kleineres Atomgewicht als Ce = 140.

Die mit bei zu niedriger Temperatur getrocknetem und de halb unvollständig entwässertem Sulfat erhaltenen Zahlen nähe sich der zu niedrigen, von Wyrouboff und Verneuil erhalten Atomgewichtszahl.

Als Mittel aus sieben Analysen des Sulfats berechnet si Ce = 140,21, als Mittel aus 18 Analysen des Oxalates (dur Titration mit Kaliumpermanganat) Ce = 140,265.

Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Ceriums von B. Brauner.[1]

Einige von den anfangs ausgeführten Bestimmungen Atomgewichtes von Cerium kann man kurz übergehen, da offenbar mit unreinem Material ausgeführt wurden. Dies besonders von den Versuchen Hisingers aus 1814—1816, Beringer aus 1842 und von Rammelsberg aus demsell Jahre. Die Methode von Hermann (1843) und Marignac (18 d. h. Fällung der Schwefelsäure im Cersulfat als Baryumsul wurde bereits von Marignac selbst verurteilt, da der Baryt c haltig niederfällt. Die von Jegel (1858) und Rammelsbe 1859) benutzte Methode der Verbrennung von Ceroxalat wu von Nilson (s. S. 203) bei Gelegenheit seiner Atomgewichtsbest mung des Thoriums aus wichtigen Gründen als fehlerhaft erkar

Man kann deshalb gleich zur Arbeit von Wolf übergeh Was zunächst die von ihm gemachte Erfahrung anbelangt, das Atomgewicht des Ceriums bei fortgesetzter Reinigung nimmt, so glaubt Brauner dieselbe bestätigt zu haben. D hört diese Abnahme, vom Niederschlage N_5 angefangen, Wolfs Cerdioxyd war weiß. Auch das von Brauner erhalt reinste Cerdioxyd war weiß, doch war es nicht die weiße Fa der Milch, sondern man könnte sie vielmehr als das hel „Chamois" bezeichnen.

Das sehr niedrige, von Wolf gefundene Atomgewicht kon Brauner aber nicht bestätigen. Erstens hat Wolf keinen weis davon geliefert, daß sein Cersulfat wirklich wasserfrei w Dies war sogar höchstwahrscheinlich nicht der Fall, da

[1] B. Brauner, Sb. W. 1886, **92**, 2, S. 814; Z. an. 1903, **34**, S.

Cersulfat über freier Flamme erhitzt, nach Brauners Erfahrung sehr leicht etwas Wasser zurückhält. Infolgedessen findet man das Atomgewicht stets kleiner. Hierfür nur ein Beispiel:

3,0283 g kristallisiertes Sulfat ergaben nach zweistündigem Trocknen im doppelten Platintiegel bei einer Temperatur, bei welcher der Boden des unteren Tiegels auf einige Zeit dunkelrotglühend wurde, 2,3843 Salz. Nach Erhitzen im Schwefeldampfe sank das Gewicht auf 2,3797, also um 4,6 mg. Da das Sulfat 1,4424 CeO_2 ergab, so berechnet sich das Atomgewicht von Ce zu 139,65 statt zu 140,22.

Zweitens fand Brauner, daß bei Fällung einer kochenden Lösung von Cersulfat mit kochender Oxalsäure, infolge teilweiser Löslichkeit des Ceroxalats in freier Schwefelsäure selbst nach längerem Stehen ein kleiner Teil Cerium in Lösung bleibt:

1,3506 wasserfreies Sulfat ergab nach Wolf gefällt und geglüht 0,8173 CeO_2 = 60,514 %. Dasselbe Sulfat ergab durch direktes starkes Glühen analysiert 60,60 % CeO_2. Dieser Fehler bedingt ebenfalls ein etwas kleineres Atomgewicht.

Drittens erhält man bei Fällung der vom Ceroxalat abfiltrierten Flüssigkeit mit Chlorbaryum stets etwas mehr Baryumsulfat, als der darin enthaltenen Schwefelsäure entspricht, da mit dem Baryumsulfat besonders oxalsaurer Baryt, aber auch die Spur in Lösung befindlichen Ceriums niederfällt. Die Folge davon ist ebenfalls ein kleineres Atomgewicht.

Das Filtrat nach obigem Ceroxalat gab 1,6831 $BaSO_4$, entsprechend 0,5781 oder 42,803 % SO_3. Aus dem Verhältnisse von 0,8173 CeO_2 : 0,5781 SO_3 berechnet sich das Atomgewicht von Ce = 137,78 statt zu 140,22.

Mag man diese drei Fehlerquellen einzeln oder zusammengenommen unberücksichtigt lassen, so ergibt sich stets ein kleineres Atomgewicht für das Cerium, und hiermit glaubt Brauner Wolfs niedrige Zahlen hinreichend erklärt zu haben.

Das Gegenteil von Wolfs Arbeit bildet die Untersuchung von Bührig, welcher die zu hohe Zahl Ce = 141,5 gefunden hatte. Bührig verbrannte große Mengen Oxalat, wobei er den Fehler beging, nur von einer Darstellung herrührendes Material zu verwenden. Doch glaubt Brauner nicht, daß sein Oxalat basisches Salz beigemengt enthielt, wie man zuweilen annimmt.

Ein anderer Fehler Bührigs bestand darin, daß, wie Nilson (s. S. 203) ausführlich nachgewiesen hatte, die Elementar-

analyse des Oxalats mit konstanten Fehlern behaftet ist, welche das Endresultat erhöhen. So bestimmte Cleve nach dieser Methode das Atomgewicht des Thoriums zu Th = 233,80 und 233,97, während Nilson bei Analyse des Sulfats Th = 232,40 fand.

Da aber Bührig große Mengen Ceroxalats, nämlich 10 g auf einmal verbrannte, so kann der Verlust an CO_2 allein kaum eine so große Differenz herbeigeführt haben. Brauner glaubte vielmehr, daß die Ursache von Bührigs höherer Zahl zum Teil dieselbe war, welche ihn das Atomgewicht des unreinen Ceriums zu R = 142,65, ja sogar bis zu R = 145,72 finden ließ, da Bührig ausdrücklich angibt, daß sein Oxyd gelb war. Da ferner nach Bührig dieses Oxyd bei starkem Glühen unter Gewichtsabnahme in ein helllachsfarbenes übergeht, so mag das erstere etwas Cersuperoxyd beigemengt enthalten haben, wodurch das Atomgewicht auch um ein Geringes erhöht wird.

In neuester Zeit fand Brauner (1903 a. a. O.), daß das nach Bührigs Methode durch Umkristallisieren aus Salzsäure dargestellte Ceroxalat etwas Oxalochlorid und demnach weniger C_2O_3 enthält, seine Analyse ein zu hohes Atomgewicht ergeben muß.

Daß die Arbeit Robinsons eine exakte war, ersieht man aus der guten Übereinstimmung der Resultate mit denjenigen Brauners.

Die von Schützenberger gefundene Zahl 139,5 hält Brauner[1] für unrichtig, da die Methode der Schwefelsäurebestimmung mit Chlorbaryum keine für Atomgewichtsermittlungen genügend genaue Resultate liefert, was Th. W. Richards[2] bereits ausführlich bewiesen hat.

Die von Wyrouboff und Verneuil gefundene Zahl Ce = 139,0 ist noch niedriger als die Schützenbergersche, hingegen nähert sich Holms Bestimmung mehr dem Werte von Robinson und Brauner.

Es ist noch zu bemerken, daß Wyrouboff und Verneuil die Richtigkeit der von Boudouard für das Atomgewicht des Cers erhaltenen Zahlen bestreiten, welche von den ihrigen abweichen und auf die Existenz zweier Cerelemente von sehr ver-

[1] Brauner, Ch. N. 71, p. 283; Z. alyt. 1896, 35, S. 642.
[2] Th. W. Richards, Z. an. 8, S. 413.

schiedenem Atomgewicht hindeuten. Außer ungenügender Reinheit des Materials soll Mangel an Exaktheit der Bestimmung Grund der Abweichungen Boudouards sein.

Aus der Revision des Atomgewichtes, die Brauner (1903) in neuester Zeit vorgenommen hatte, dürfte der Beweis genügend hervorgehen, daß der Wert Ce = 140,25 dem wahren Atomgewicht des Ceriums sehr nahe kommt. Jedenfalls war der Atomgewichtskommission der Deutschen chemischen Gesellschaft das Resultat der exakten Braunerschen Arbeit maßgebend, um Anfang 1904 für Ce = 140,25 (O = 16) zu setzen.

In den Tabellen der Atomgewichte ist das Atomgewicht des Cers (O = 16) wie folgt genannt:

Clarke, 1897 „Recalculation", Durchschnitt aller Bestimmungen	141,18
Clarke, 1897, daselbst, wahrscheinlich richtiger Wert	140,20
Clarke, seit 1898 in den „Reports" der American At. W. Comission	139,35
Clarke, seit 1898 daselbst	139,0
Richards, 1901, eigene Tafel	140,0
Internationale 1903, Atomgewichtskommission	140,0
„ 1904 „ „	140,25

2. Lanthan — La = 138,9 (O = 16); 137,9 (H = 1).

Rammelsberg, Pg. A. 1842, **55**, S. 65; B. J. 1844, XIII. Jahrg., S. 143 bis 144; Meyer u. Seubert, S. 169; Ostwald, S. 79; Becker, S. 68; Clarke, S. 229.

Das Atomgewicht des Lanthans litt unter derselben Unsicherheit, infolge der Gegenwart anderer Elemente in den als rein angesehenen Präparaten, wie das des Cers und Didyms. Die erste Bestimmung besitzen wir von Rammelsberg, der aus 0,7 Lanthansulfat 0,883 Baryumsulfat, also La = 133,4 erhielt (Ostwald); 132,95 (Meyer und Seubert — H = 1).

Weitere Daten von Choubine[1] und Hermann[2] mögen übergangen werden, da die Autoren das Didym noch nicht kannten und somit keine unzweifelhaften Präparate besaßen.

C. Marignac, Arch. sc. ph. et nat. 1849 (1) **11**, p. 29; An. Chim. 1849 (3) **27**, p. 228; L. A. 1849, **71**, S. 306; Meyer und Seubert, S. 169; Ostwald, S. 79; Becker, S. 68; Clarke, S. 230—231.

Eine größere Untersuchung Marignacs nach der beim Cer erwähnten Methode der Fällung mit titrierter Chlorbaryumlösung

[1] Choubine, J. pr. 1842, **26**, S. 443; Pharm. Centralbl. 1842, S. 791; B. J. 1844, XIII. Jahrg., S. 143—144.

[2] Hermann, J. pr. 1843, **30**, S. 199.

sei nur in ihren Resultaten, La = 140,7 und 140,8 (Ostwald) bezw. 140,8 und 140,92 (Meyer und Seubert — H = 1), sowie 141,12 (Becker — O = 16) angeführt, da gegen die Methode dieselben Einwände gelten, welche beim Cer (s. auch S. 194) angeführt worden sind.

M. Holzmann, J. pr. 1858, **75**, S. 348; Meyer und Seubert, S. 169; Ostwald, S. 79; Becker, S. 68; Clarke, S. 231.

Holzmann vermied die im Mitreißen von Lanthan und in der Löslichkeit des Baryumsulfats liegenden Fehler durch vorhergehendes Ausfällen des Lanthans mit Ammoniumoxalat. In drei Versuchen wurden auf 1,3106 Lanthanoxyd 2,8085 Baryumsulfat erhalten, woraus La = 138,82 (Ostwald) bezw. 138,9 (Meyer und Seubert — H = 1) und 139,22 (Becker — O = 16) folgt.

Zu einer zweiten Bestimmung wurde jodsaures Lanthan verwendet, dieselbe ergab La = 138,57 (Meyer und Seubert, S. 193); die Analyse des Magnesiumdoppelnitrats nur erwähnungsweise (Becker und Clarke).

Czudnowicz, J. pr. 1860, **80**, S. 33; Meyer und Seubert, S. 170; Ostwald, S. 79; Becker, S. 69; Clarke. S. 233.

Lanthansulfat wurde analysiert, indem das Lanthan als Oxalat gefällt und nach dem Glühen als Oxyd gewogen wurde; im Filtrate wurde die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

0,598 g des lufttrocknen Sulfats gaben 0,272 g Oxyd und 0,586 g Baryumsulfat, woraus sich La = 138,1 berechnet (Meyer und Seubert — H = 1). Becker gibt die Zahl 140,3 (O = 16).

Hermann, J. pr. 1861, **82**, S. 396; Meyer und Seubert, S. 84, 125, 140, 153; Ostwald, S. 79; Becker, S. 69; Clarke, S. 233.

Hermann analysierte eine Lösung von Lanthanchlorid durch Fällen mit Silberlösung; La = 138,85 (Meyer und Seubert — H = 1).

Lanthancarbonat wurde durch Fällen einer schwefelsauren Lanthanlösung mit kohlensaurem Natrium und darauf folgendes Trocknen bei 100° hergestellt. Das nach starkem Glühen im Tiegel zurückbleibende Oxyd wurde gewogen, die CO_2 gemessen, der Rest als H_2O betrachtet; La = 138,98 (Meyer und Seubert — H = 1).

Hermann berechnet für zweiwertiges

$$La = 92,6318 = \frac{2}{3} \text{ von } 138,95.$$

Aus dem Wassergehalt des Carbonats berechnet Hermann La = 135,3 (Meyer und Seubert — H = 1).

Bei einer vierten Bestimmung wurde das entwässerte Sulfat gelöst mit Ammonoxalat gefällt und das Oxalat durch Glühen in Oxyd übergeführt; La berechnete sich zu 139,1 (Meyer und Seubert — H = 1). Als Durchschnittswert gibt Becker 139,32 an (O = 16).

H. Zschiesche, J. pr. 1868, **104**, S. 174; Z. alyt. **8**, S. 110; Meyer und Seubert, S. 140, 153; Ostwald, S. 79; Becker, S. 69; Clarke, S. 233.

Mit sorgfältig gereinigtem, namentlich von Didym freiem Material führte Zschiesche mehrere Versuche aus; 5,697 Sulfat gaben beim Entwässern bei 240° 1,2895 Wasser ab und ließen beim Weißglühen 2,513 Lanthanoxyd, das frei von H_2SO_4 war, zurück; es folgt, mit Schwankungen um mehrere Einheiten, La = 135,9 (Ostwald), bezw. 135,0, 135,3 und 135,7 (Meyer und Seubert — H = 1). Beckers Durchschnittswert ist 135,27 (O = 16).

C. Erk, Jenaische Zeitsch. f. Med. u. Nat. **6**, S. 299; Z. alyt. **10**, S. 509; Zeitsch. Chem. (2) **7**, S. 106; Meyer und Seubert, S. 153, 170; Ostwald, S. 80; Becker, S. 70; Clarke, S. 234.

Das durch Ammoniumoxalat aus dem Sulfat gefällte Oxalat wurde durch heftiges Glühen in das Oxyd übergeführt, im Filtrate wurde die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. In einigen Fällen wurde die stark angesäuerte Lösung des Sulfats direkt durch $BaCl_2$ ausgefällt. Aus Erks Daten, daß 1,1785 Lanthansulfat 0,6723 Oxyd gaben, folgt La = 135,5 (Ostwald), bezw. 135,16 (Meyer und Seubert), aus dem Verhältnis 0,4018 Lanthanoxyd auf 0,8815 Baryumsulfat La = 135,3 (Ostwald), bezw. 135,21 (Meyer und Seubert — H = 1). Beckers Durchschnittszahl ist 135,39 (O = 16).

Marignac, Institut 1873, S. 168; An. Chim. 1873 (4) **30**, p. 67; Arch. sc. ph. et nat. **46**, p. 215; J. 1873, **26**, S. 263; Meyer und Seubert, S. 154; Ostwald, S. 80; Becker, S. 70.

Höhere Zahlen erhielt Marignac. Durch direktes Weißglühen des Sulfats, das vorher bei dunkler Rotglut getrocknet war, gaben 4,4492 Sulfat 2,5614 Oxyd; La = 138,9 (Ostwald), bezw. 137,51 (Meyer und Seubert). Durch Fällen des Sulfats mit Ammonoxalat und starkes Glühen des Oxalats gaben 6,1498 Sulfat 3,5380 Oxyd; La = 138,7, im Mittel 138,8 (Ostwald);

nach Meyer und Seubert jedoch nur 137,2 (H = 1). Beckers Durchschnittszahl ist 138,75 (O = 16).

P. T. Cleve, K. Vet. Ak. Hdl. 1874, **2**, Nr. 7; Bull. chim. 1874 (2) 21, p. 196; Arch. sc. ph. et nat. **50**, p. 212; J. 1874, S. 257; Ber. 1875; 8, S. 128—129; Meyer und Seubert, S. 154; Ostwald, S. 80; Becker, S. 70; Clarke, S. 284.

Noch etwas höher ist das Resultat, welches Cleve durch Umwandlung des Oxyds in Sulfat erhielt. Lanthanoxyd wurde in Salpetersäure gelöst und hierauf mit H_2SO_4 abgeraucht. In fünf Versuchen gaben 9,7170 Oxyd 16,8645 Sulfat, woraus mit geringen Abweichungen La = 139,3 (Ostwald), bezw. 139,15 (Meyer und Seubert — H = 1) folgt.

B. Brauner, J. Ch. S. 1882, Nr. 231, Febr., p. 75; Mhft. Ch. 1882, 3, S. 28, 493; Meyer und Seubert, S. 154; Ostwald, S. 80.

Brauner bestätigte die Zahlen von Cleve und Marignac. Das Sulfat wurde sechsmal aus Wasser von 35° umkristallisiert, aus dem Sulfat das Oxyd dargestellt und dieses wiederholt mit Ammonnitrat extrahiert, um das Didym zu entfernen. Aus 2,68400 Oxyd erhielt er 4,66296 Sulfat, also La = 138,87 (Ostwald), bezw. 138,33 (Meyer und Seubert — H = 1.

Später erhielt Brauner das Lanthan in reinerem Zustande, wodurch sich das Atomgewicht verringerte, La = 138,06 bis 138,45.

P. T. Cleve, Bull. chim. 1883, **39**, p. 151; Ber. 1883, **16**, 1, S. 775; Wied. An. Beibl. 1883, S. 420; J. 1883, S. 36; Ostwald, S. 80.

Cleve berechnet aus dem Verhältnis von Lanthanoxyd zu Lanthansulfat La = 138,02 ± 0,02 (O = 15,963), was in der Wasserstoffeinheit 138,55 gibt und in guter Übereinstimmung mit Brauner steht.

A. Bauer, Dis., Universität Bonn, 1884, S. 20—22.

Bauer stellte sein Lanthanpräparat durch Kristallisieren des Sulfats und hierauf folgendes Extrahieren des Oxyds mit Ammonnitrat nach Brauner dar. Das Oxyd wurde mit kalter Ammonnitratlösung erschöpft (Bd. I, S. 126) und dieses Verfahren mit dem gelösten Anteil wiederholt. Beim Umwandeln des Oxyds in Sulfat ergaben 3,1693 Oxyd 5,5080 Sulfat, woraus La = 138,79 folgt (bezw. 138,77, wenn O = 16 und S = 32,07).

A. Bettendorff, L. A. 1890, **256**, S. 168.

Bettendorff hatte sich mit Hilfe der Ammonnitrate reine Lanthanerde dargestellt und bestimmte das Atomgewicht durch

berführen des Oxyds in Sulfat. 3,8325 Oxyd gaben 6,6624
lfat, mithin La = 138,71 (O = 16 und S = 32,07).

ibbs, Proc. Amer. Acad. 1893, **28**, p. 260; Am. Chem. J. 1893, **15**, p. 546 bis 566; C. C. 1894, **1**, S. 180; s. Brauner, Transactions of the Chem. Soc. 1902, **81**, p. 1244.

Aus dem Verhältnis von $La_2O_3 = 3C_2O_3$ durch Titration mit MnO_4 und $La_2O_3 : La_2(SO_4)_3$ folgt für La = 139,71 (O = 16 und = 32,07). Shapleigh hatte das Lanthanpräparat durch Kristalliren der Ammondoppelnitrate hergestellt.

Schützenberger, C. r. 1895, **120**, p. 1143; Z. alyt. 1896, **35**, S. 642.

Durch fortgesetztes fraktioniertes Zersetzen der Nitrate in der itze will Schützenberger das Lanthan in zwei Erden vom Atomwicht 138 und 135 gespalten haben. Diese niedrige Zahl wird von ydberg[1] als das richtige Atomgewicht des Lanthans angegeben.

Brauner und František Pavlíček, Transact. of the Chem. Soc. 1902, **81**, p. 1243; C. C. 1901, **1**, S. 1035 aus Proc. Chem. Soc. **17**, S. 63—64.

Von einem sehr sorgfältig gereinigten Lanthanpräparat wurde ch drei Methoden das Atomgewicht bestimmt:

1. Durch Überführen des Oxyds in Sulfat, La = 139,095 (Mittel aus sieben Bestimmungen). Auf das Vakuum reduziert wird La = 139,04.
2. Durch Überführen des Sulfats in Oxyd konnte keine Konstanz erhalten werden, die Atomgewichte schwankten zwischen 139,192—139,7.
3. Durch Titration des Lanthanoxalats mit Kaliumpermanganat als Mittel aus 35 Bestimmungen folgt La = 139,07 (O = 16, C = 12,0).

C. Jones, Am. Chem. J. **28**, p. 23—24; Chem. Ztg. Repert. Nr. 23; s. auch C. C. 1902, **2**, S. 689.

Jones findet als Mittel aus zwölf Bestimmungen für La = 138,77 enn O = 16, S = 32,06 angenommen wird) und widersprach den raunerschen Angaben, daß die Sulfatmethode infolge von Bildung nes sauren Sulfats ungenau wäre, wies ferner darauf hin, daß es diglich auf die Erhitzungstemperaturen ankommt. Brauner[2] chtfertigte seine früheren Behauptungen, jedoch Wild[3] schließt

[1] Rydberg, Z. an. 1897, **14**, S. 99.
[2] Brauner, Z. an. 1903, **33**, S. 317.
[3] Wild, Z. an. 1904, **38**, S. 196.

sich der Ansicht Jones an und begründet die vorhandenen Differenzen experimentell näher (s. S. 189).

Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Lanthans.

Die Bestimmungen von Rammelsberg, Marignac, Holzmann, Czudnowicz und Erk wurden teilweise nach der Baryummethode ausgeführt, gegen welche dieselben Einwände gelten, di[e] beim Cer und S. 195 angeführt worden sind. Auch die vo[n] Holzmann gewählten Verbindungen des jodsauren Lanthans un[d] des Magnesiumdoppelnitrats sind für die Bestimmung des Atom[-]gewichtes wenig geeignet.

Die von Hermann erhaltenen Werte kamen dem wahre[n] Atomgewicht des Lanthans recht nahe, jedoch waren sie etwa[s] zu hoch, weil wahrscheinlich das Hermannsche Präparat nich[t] ganz frei von anderen Erden war.

Zschiesche und Erk erhielten zu niedrige Werte, jedenfall[s] weil ihre Lanthanerde, wie wir unten sehen werden, yttriumhalti[g] war. Marignacs Zahl ist ebenfalls zu niedrig, aber hier lieg[t] der Grund jedenfalls an der hygroskopischen Natur des Sulfat[-]anhydrids und der unvollständigen Entfernung des Wassers.[1]

Gibbs' Lanthanoxalat soll nach Brauner (a. a. O.) gering[e] Mengen eines basischen Salzes enthalten haben, infolge de[r] Hydrolyse des Oxalonitrats.

Cleves (1873) Zahl 139,29 ist identisch mit derjenigen, di[e] Brauner und Pavlíček von den Fraktionen A_5 und A_6 er[-]hielten.

Die niedrigen Werte von Brauner (1882), Cleve (1883[)] Bauer, Bettendorff und Schützenberger sind jedenfal[ls] darauf zurückzuführen, daß das Sulfatanhydrid sehr hygroskopisc[h] ist und die letzten Reste der Schwefelsäure sehr schwer zu ent[-]fernen sind.

Winkler[2] schließt aus der Fähigkeit des Lanthans, in stat[u] nascendi mit dem Wasserstoff zu einem Lanthanwasserstoff sic[h] zu verbinden, daß dieses Verhalten, der vorherrschenden Ansich[t] entgegen, die Vierwertigkeit des Lanthans fast außer Zweif[el] stellt. Hiernach wäre das Atomgewicht des La = 180, da[s] Hydrüre LaH_2 und das Oxyd LaO_2.

[1] Brauner, a. a. O. 1902, p. 1269.
[2] Winkler, Ber. **24**, S. 889.

Das von Rammelsberg, Zschiesche und Erk gefundene Äquivalent = 45 paßte insofern sich den Winklerschen Anschauungen an, als es mit vier multipliziert zu dem von Winkler bevorzugten Atomgewicht $\dddot{La} = 180$ führte, eine Hypothese, die von Mendelejeff herrührte, jedoch von ihm längst verlassen wurde.

Um die Frage der Ursache dieses niedrigen Äquivalents zu beantworten, führte Brauner[1] eine lange Reihe von Versuchen aus. Durch wiederholtes Fraktionieren mit Ammoniak oder Ammonnitrat wurde auf dem positivsten Ende immer eine Lanthanerde erhalten, deren Atomgewicht nicht unter 138 war. Wurde dagegen das unreine Didym dem fraktionierten Erschöpfen der Oxalate mit verdünnten Säuren (Bd. I, S. 296) und der weiteren Reinigung mit Ammonitrat (Bd. I, S. 126) unterworfen, so erhielt Brauner in den verschiedenen Stadien des Prozesses folgende Zahlen:

Fraktion	Erde	Sulfat	$\dddot{R}=$
a	1,0570 g	1,8416 g	137,8
b	1,0988 „	1,9155 „	137,6
c	0,9154 „	1,5959 „	137,5
d	1,1147 „	1,9459 „	137,1
e	1,4174 „	2,4872 „	135,0
f	0,7417 „	1,3120 „	132,2

Die letzteren Zahlen sind identisch mit den von Rammelsberg, Zschiesche und Erk für das Atomgewicht des Lanthans erhaltenen.

Bei der Untersuchung der aus diesen Fraktionen dargestellten Chloride zeigten sich in dem Funkenspektrum stets starke Linien des Yttriums, so daß das niedrige Atomgewicht des aus diesen Fraktionen erhaltenen „Lanthans" der Gegenwart des Yttriums zugeschrieben werden muß. Da aber die Lanthanpräparate von Rammelsberg, Zschiesche und von Erk auf ihr Funkenspektrum nicht untersucht werden konnten (die Arbeiten von Thalén und von Bunsen über das Funkenspektrum des Yttriums fallen erst in den Anfang der siebenziger Jahre des vorigen Jahrhunderts), da ferner durch die von den genannten Forschern benutzten Methoden in den Lanthanpräparaten das Yttrium angereichert werden konnte, so ist wohl die Annahme zulässig, daß auch das von jenen Forschern verwendete Lanthanoxyd infolge

[1] Brauner, Ber. 1891, **24**, S. 1328.

eines Gehaltes an Yttrium ein kleineres Atomgewicht ergab. Es ist zu bemerken, daß man bis zum Jahre 1882 die Erden des Cerits als Oxyde der drei Elemente La, Ce, Di ansah und die Gegenwart von Yttererden und Samarium im Cerit erst durch **Brauner** bewiesen wurde.

Gegen das Atomgewicht des Lanthans La = 180 sprechen aber noch folgende Umstände:

Da an der Richtigkeit der von **Hillebrand** (bei **Bunsen**) zu 0,04475 gefundenen spezifischen Wärme zu zweifeln kein Grund vorliegt, so würde sich unter Annahme des Atomgewichtes La = 180 die Atomwärme des Lanthans zu 8,07 ergeben, eine auch mit den Ausnahmen des **Dulong-Petit**schen Gesetzes un vereinbare hohe Zahl.

Nach dem spezifischen Gewichte des Lanthanoxyds *d* = 6,4 und den Molekularvolumina (spezifischen Volumina) der de einzelnen Gruppen des periodischen Systems entsprechende höheren Oxyde (periodische Funktionen der Atomgewichte[1]) is der Wert 33 für ein Element mit dem Atomgewicht = 18 entschieden zu hoch, da dem Oxyde eines zwischen Cerium un Thorium, sowie zwischen Ytterbium und Tantal stehenden Ele mentes ein Molekularvolumen von höchstens 26 entsprech würden (CeO_2 = 25,5, ThO_2 = 25,8, Yb_2O_3 = 21,5, Ta_2O_5 = 2 bis 30), oder, was dasselbe ist, die Dichte des Lanthanoxyds [a der Fraktion *d*] als Dioxyd RO_2 müßte ca. 8,2 statt 6,48 b tragen. Auch die von **Brauner** ausgeführte Dichtebestimmu des Lanthanoxyds aus der Fraktion *d* ergab die Zahl *d* = 6, bei 15°. Das für das Atomgewicht La = 138,2 berechn Volumen 25,0 entspricht genau dem Oxyde R_2O_3 eines in d dritten Gruppe und achten Reihe stehenden Elementes (**Braun** a. a. O. 1891).

Nach den neuesten Untersuchungen **Brauners** und **Pavlíček** (1901 und 1902) soll das beim Glühen des Sulfats erhaltene Produ stets ein saures Sulfat enthalten, das selbst über 500° noch u zersetzt bleibt, somit alle nach der Sulfatmethode ausgeführt Äquivalentbestimmungen der seltenen Erden mit einem Fehl bis zu 0,8 einer Einheit behaftet seien.[2] Das wahre Atomgewic

[1] Vgl. **Brauner** und **Watts**, Ber. **14**, S. 48.

[2] Aus den neuesten Untersuchungen von **Brauner** und **Picek** (Z. a 1904, **38**, S. 322—341) folgt, daß die sauren Sulfate der seltenen Erd

des Lanthans soll sich daher auf 139 berechnen, wobei mit der Möglichkeit gerechnet wird, daß die bisherige unreine Lanthanerde einen komplexen Körper darstellt. Über die von Jones und Wild erhobenen Einwände bezüglich Untauglichkeit der Sulfatmethode s. S. 189. Ferner sei darauf hingewiesen, daß Cleve[1] auch näher auf die Frage der Zerlegbarkeit des Lanthans experimentell eingegangen war und keine Anhaltspunkte für eine Begründung fand. La = 138,2 hielt dieser Forscher für das richtige Atomgewicht.

Bekanntlich traten Auer v. Welsbach (Bd. I, S. 32) und Schützenberger (s. oben S. 225) ebenfalls für die komplexe Natur des Lanthans ein.

In den Tabellen der Atomgewichte ist das Atomgewicht des Lanthans (0 = 16) wie folgt genannt:

Clarke, 1880, Constants of Nature, p. 235 — Durchschnitt aller Bestimmungen (O = 16)	138,844
Clarke, 1897, „Recalculation"-Durchschnitt aller Bestimmungen	138,64
Clarke, 1897, Cleves und Brauners Zahl	138,36
Clarke, 1901 und 1902 in den „Reports" der American At. W. Commission 1900, 1901	138,6
Richards, 1901, eigene Tafel	138,5
Internationale, 1902, Atomgewichtskommission	138,0
„ 1903 „ als Mittel der Zahlen von	138,9
„ 1904 Jones und Brauner	138,9

3. Didym.

C. Marignac, An. Chim. 1848, (3) **27**, p. 231; das. **38**, p. 151; Bibl. univ. Genève **8**, p. 265; Arch. sc. ph. et nat. 1849, (1) **11**, p. 29; L. A. **68**, S. 212; L. A. 1849, **71**, S. 313; Meyer und Seubert, S. 84, 155, 172; Ostwald, S. 65; Becker, S. 51; Clarke, S. 236.

Nach der später vom Autor selbst als fehlerhaft verworfenen Methode der Titrierung mit Chlorbaryum hatte Marignac anfangs Werte gefunden, die bis Di = 146,8 (Meyer und Seubert), bezw. 149 (Ostwald) und 148,8 (Becker — 0 = 16) gingen. Später wählte er die zuverlässigere Methode, die Erde von vornherein mit Ammoniumoxalat zu fällen und erhielt in fünf Versuchen aus 14,192 Sulfat 8,270 Oxyd, also Di = 143,67 (Ostwald); 143,3

noch bei sehr hohen Temperaturen nicht vollständig zu neutralen Sulfaten zersetzt werden.

[1] Cleve, Ber. 1883, **16**, 2, S. 775—776; aus Bull. chim. **39**, p. 151 bis 155.

(**Meyer** und **Seubert** — H = 1); 143,81 (**Becker** — 0 = 16); 143,637, ± 0,263 (**Clarke** — 0 = 16).

Die Analyse des Didymchlorids gab in drei Versuchen 8,182 Oxyd auf 20,931 Chlorsilber, entsprechend Di = 144,16 zwischen 143,54 und 144,77 (**Ostwald** — H = 1).

Didymchlorid wurde in Salzsäuregas oder mit Salmiak gemengt geglüht, abgewogen und in Wasser gelöst; das hierbei zurückbleibende Oxychlorid wurde von dem ersten Gewichte abgezogen. Nachdem das Chlor durch Silberlösung und deren Überschuß durch Salzsäure gefällt war, wurde das Didymoxyd durch Ammoniumoxalat ausgefällt und geglüht.

12,507 Chlorid enthielten 0,320 Oxychlorid. Di = 143,73 (**Meyer** und **Seubert** — H = 1).

R. **Hermann**, J. pr. 1861, **82**, S. 387; **Meyer** und **Seubert**, S. 156; **Ostwald**, S. 65; **Becker**, S. 51; **Clarke**, S. 238.

Ähnliche Werte teilt **Hermann** ohne Angaben von Einzelheiten mit. Im Didymsulfat fand er 58,14 % Oxyd und in Didymchlorid 42,795 Chlor; die entsprechenden Atomgewichte sind Di = 142,2 (**Ostwald**) — 142,4 (**Meyer** und **Seubert** — H = 1), bezw. 142,44 (**Becker** — 0 = 16).

C. **Erk**, Jenaische Zeitsch. f. Med. u. Nat. 1870, **6**, S. 299; Zeitsch. Chem. (2) **7**, S. 106; Z. alyt. **10**, S. 509; J. 1870, S. 321; **Meyer** und **Seubert**, S. 156, 173; **Ostwald**, S. 65; **Becker**, S. 52; **Clarke**, S. 237—838.

Ebenso schwankend sind die Zahlen, welche **Erk** durch Glühen des Sulfats erhielt. In seiner Publikation sind viele Druckfehler enthalten, die von **Ostwald** korrigiert wurden mit Hilfe der angegebenen Prozentgehalte. In fünf Versuchen kamen auf 2,645 Sulfat 1,534 Oxyd, woraus sich Di = 141,8 (zwischen 139,9 und 144,4) berechnet; nach **Meyer** und **Seubert** Di = 142,5 Etwas besser stimmen die Daten von **Erk**, der in zwei Versuchen aus 1,23 Didymsulfat 0,7145 Oxyd und in einem Versuch aus 0,7065 Sulfat 0,859 Baryumsulfat erhielt. Das Atomgewicht folgt zu Di = 142,5 und 143,5 (**Ostwald**); nach **Meyer** und **Seubert** Di = 143,33 und 143,29 (H = 1); 142,695 (**Becker** — 0 = 16).

H. **Zschiesche**, J. pr. 1869, **107**, S. 75; Z. alyt. **9**, S. 540; **Meyer** und **Seubert**, S. 156; **Becker**, S. 52; **Clarke**, S. 238.

Durch Trocknen (230°) und Glühen des wasserhaltigen Sulfats wurden in fünf Versuchen 3,401 g des wasserhaltigen oder 2,647 g des trocknen Sulfats verwendet.

Die Berechnung auf Wasser wird hier nicht aufgeführt, da sie sehr abweichende Resultate gibt und auch offenbar Druckfehler enthält (in der Originalarbeit — J. pr. — Versuch I lies 0,434 statt 0,534). Di = 141,2 (Meyer und Seubert — H = 1); 141,007 (Clarke — 0 = 16).

D. Mendelejeff, L. A. 1871. Sppbd. **8**, S. 190; Becker, S. 52.

Aus der Analogie des Didyms mit Cer und anderen Elementen glaubt Mendelejeff, daß sein Atomgewicht 138 (0 = 16) ist.

Hillebrand, Pg. A. 1876, **158**, S. 71; Becker S. 53.

Hillebrand verwandelte eine gewogene Menge des Metalles in das Nitrat und fand für Di = 144,78 (O = 16). Mit Hilfe des Bunsenschen Eiskalorimeters fand er für die spezifische Wärme des Didymmetalles 0,04563. Diese Zahl mit 144,78 multipliziert ergibt 6,60, welche genau mit dem gesetzt von Dulong und Petit übereinstimmt. Hieraus geht hervor, daß das Atomgewicht des Didyms durch eine Zahl ausgedrückt werden muß, die nahe der oben berechneten liegt und die Formel für das Oxyd Di_2O_3 und nicht DiO ist.

P. T. Cleve, K. Vet. Ak. Hdl. 1874, **2**, Nr. 8; Bull. chim. 1874, (2) **21**, p. 246; J. 1874, S. 259; Ber. 1875, **8**, S. 128—129; s. auch C. r. 1882, **94**, p. 1528; Bull. Chim. **39**, p. 289; Meyer und Seubert, S. 157; Ostwald, S. 65—66; Becker, S. 53; Clarke, S. 238—239.

Didymoxyd wurde durch Lösen in Salpetersäure und Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt. Das Oxyd, welches lanthanfrei gewesen sein soll, wurde im Wasserstoffstrom zur Vermeidung eines Gehaltes an Peroxyd geglüht.

Aus sechs Bestimmungen ergibt sich für Di = 147,01 (die extremen Werte waren 147,23 und 146,65); nach Ostwald (H = 1) Di = 147,06; nach Becker (O = 16) Di = 147,01; nach Clarke (SO_3 = 80) Di = 147,021.

Später wurde in diesem Material die Gegenwart von Samarium entdeckt. Nach der Entfernung[1] desselben wurden zehn neue Bestimmungen gemacht. Das Mittel ergab Di = 142,33 (Maximum 142,49, Minimum 142,03).

B. Brauner, Mhft. Ch. 1882, **3**, S. 14 und 499; Sb. W. 1882, **86**, S. 168; Ber. **15**, S. 109; Ch. N. **47**, p. 175; C. C. 1883, **14**, S. 291; J. Ch. S. 1883, **43**, p. 278; Meyer und Seubert, S. 157; Ostwald, S. 66.

Brauner erhielt aus 2,83929 Oxyd 4,83751 Sulfat, woraus Di = 146,58 folgt. Später machte Brauner eine Bestimmung

[1] Bull. chim. **39**, p. 289.

von einem besonders sorgfältig gereinigten Didympräparat und erhielt in fünf Versuchen aus 5,6423 Oxyd 9,6426 Sulfat, woraus Di = 145,42 zwischen 145,31 und 145,53 folgt (Ostwald); nach Meyer und Seubert 145,03 (H = 1).

Für *Di β* (s. Bd. I, S. 30) nahm Brauner ein Atomgewicht 142 an.

P. T. Cleve, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1883, **40**, p. 23; Bull. chim. **39**, p. 289; Wied. An. Beibl. 1883, **7**, S. 794; Ostwald, S. 66.

Nachdem die Gegenwart des Samariums im Didym erkannt war, entfernte Cleve aus seinem Didympräparat vom Jahre 1874 diese Verunreinigung und bestimmte Di = 142,124 ± 0,0326.

Bauer, Dis., Universität Bonn, 1884, S. 30.

Ein als Sulfat hergestelltes Didym, bei dessen Reinigung gar nicht auf Samarium Rücksicht genommen wurde, ergab nach der Sulfatmethode ein Atomgewicht 142,53.

S. Krüss und A. Loose, Z. an. 1893, **3**, S. 92—107; Loose, Dis., Universität München, 1893, S. 25.

Ein mittels Kaliumchromatfällung dargestelltes Didymoxyd enthielt noch Samarium und ergab daher ein höheres Atomgewicht, Di = 146 (nach Reduktion der Erde im Wasserstoffstrom).

P. Schützenberger, C. r. 1895, **120**, p. 1143—1147; C. C. 1895, **1**, S. 871; C. C. 1895, **2**, S. 14 u. S. 152.

Durch Abtreiben der Nitrate gewonnenes Didymoxyd zeigte ein Atomgewicht von 143—143,5.

Nachdem wir heute wissen, daß Didymerde eine Kollektiverde ist und aus Praseodym und Neodym besteht, haben die Atomgewichtsbestimmungen nur historisches Interesse; sie beweisen, daß das Hauptmittel, durch welches der Chemiker den Erfolg seiner Arbeit kontrolliert, die Atomgewichtsbestimmung sehr trügerisch ist.

4. Neodym.

Nd = 143,6 (O = 16); 142,5 (H = 1) — richtiger 144,54 (O = 16) nach Auer v. Welsbach 1903.

Auer v. Welsbach, Mhft. Ch. 1885, **6**, S. 477; Sb. W. 1886, Cl. IIa, **92**, 2, S. 317.

Auer v. Welsbach begnügte sich bei der Entdeckung der Didymkomponenten mit einer approximativen Bestimmung der

Atomgewichte nach der Bunsenschen Methode und fand für Nd = 140,8.

B. Brauner, Proc. Chem. Soc. 1897/1898, **14**, p. 70—72; C. C. 1898, 1, S. 919; Ch. N. 1898, **77**, p. 161; J. 1898, 1, S. 544.

Das durch fraktioniertes Kristallisieren der Ammondoppelnitrate (Bd. I, S. 433) gewonnene Neodym (Shapleighs Präparat) enthielt noch 2,9 % Praseodym und besaß ein Atomgewicht (durch Titration des Oxalats mit Kaliumpermanganat bestimmt) von 143,4 bis 143,63 (0 = 16).

H. C. Jones, Am. Chem. J. 1898, **20**, p. 345; C. C. 1898, 2, S. 172; J. 1898, 1, S. 546.

Von einem Shapleighschen Neodympräparat (über dessen Reinheitsgrad s. Bd. I, S. 433) bestimmte Jones unter Benutzung derselben Sulfatmethode (in 12 Versuchen — 10,3212 Nd_2O_3 = 17,7200 $Nd_2(SO_4)_3$) wie beim Praseodym das Atomgewicht zu 143,55 (O = 16, S = 32,07), bezw. 142,47 (O = 15,88).

Bei Anwendung einer Korrektur bezüglich des Praesedymgehaltes Nd = 143,6 (O = 16), oder 142,52 (O = 15,88).

O. Boudouard, C. r. 1898, **126**, p. 900; Bull. chim. 1898 (3) **19**, p. 383; C. C. 1898, 1, S. 983; J. 1898, 1, S. 546.

Aus Ytteriterden des Monazits gewann Urbain ein Neodympräparat, dessen Atomgewicht 142,7 war. Da Neodym stets zu den Ytteriterden beim Fraktionieren geht, so enthielt das Produkt keine nachweisbaren Mengen Praseodym. Zur Entfernung der Ytteriterden wurde die Methode der Natriumdoppelsulfate gewählt.

Jedenfalls war Urbain dieses niedrige Atomgewicht verdächtig, sodaß er einen zweiten Versuch mit 70 g der Ausgangsytteritoxyde machte, indem er die Sulfate mit einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat behandelte. Wie oft diese Operation vorgenommen wurde, wird nicht gesagt, nur angegeben, daß Thorerde in Lösung ging. 2,758 des so gereinigten Sulfatanhydrids ergaben nach dem Glühen 1,605 Oxyd (= 58,194 %), was einem Atomgewicht von 143,045 (O = 16, S. 32 — Clarke) entspricht.

Offenbar enthielt aber auch dieses Neodym noch Yttererden, denn die Entfernung der letzteren gelingt sehr schwer, wofür die

Erfahrungen Drossbachs, Urbains[1], Demarçays[2] und anderer Forscher sprechen.

B. Brauner, Proc. Chem. Soc. 1901, **17**, p. 66—67; C. C. 1901, **1**, S. 1036.

Ein mittels der Natriumdoppelsulfatmethode gereinigtes Neodympräparat ergab bei Anwendung der Sulfatmethode ein Atomgewicht Nd = 143,80. Genauere Angaben fehlen.

Auer v. Welsbach, Sb. W. 1903, **112**, Cl. IIa, Juli.

Mit einem sorgfältig gereinigten Präparat (s. Bd. I, S. 470) führte Auer v. Welsbach nach der Bunsenschen Sulfatmethode eine Atomgewichtsbestimmung aus und gibt als Mittel dreier Versuche Nd = 144,54 an, jedoch ohne nähere Analysenbelege (O = 16).

Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Neodyms.

In seiner ersten Arbeit über die Didymkomponenten teilt Auer v. Welsbach mit, daß unter Berücksichtigung der Form R_2O_3 sich das Atomgewicht des Neodyms zu 140,8 (O = 16) berechnet.

Forscher, die sich später mit der Atomgewichtsbestimmung des Neodyms beschäftigten, fanden jedoch einen weit höheren Wert, der sich etwa mit demjenigen deckte, den Auer v. Welsbach für das Praseodym angegeben hatte. Aus diesem Grunde sprach Jones die Vermutung aus, daß Auer sich geirrt und die beiden Atomgewichte verwechselt hat. Offenbar trifft die Ansicht Jones zu, zumal Auer durch eine Neubestimmung der Atomgewichte des Neodyms und Praseodyms die Richtigkeit der Resultate anderer Autoren im wesentlichen bestätigt. Daß Auer einen höheren Wert findet, liegt daran, daß sein Präparat jetzt einen wesentlich höheren Reinheitsgrad besessen hat. Bis vor kurzem (s. Bd. I, S. 433) konnte man Neodym überhaupt nicht frei von Praseodym, Samarium und Yttrium gewinnen, daher waren die Präparate Brauners, Jones (stammten von Shapleigh, dessen Präparate von vielen Forschern untersucht und als unrein befunden wurde) und Boudouards (yttriumhaltig) nicht als rein zu betrachten. Auers Präparat hat Eberhard (priv. Mitteilung Eberhard) eingehend spektroskopisch geprüft und als nahezu absolut rein b

[1] Urbain, Bull. chim. 1898, (3) **19**, p. 381—382; C. C. 1898, S. 1265; J. 1898, **1**, S. 543.

[2] Demarçay, C. r. 1898, **126**, p. 1039; C. C. 1898, **1**, S. 1016; J. 18 **1**, S. 545. Verf. hält Neodym für ein Element.

funden (s. Bd. I, S. 470). Daher muß der zuletzt von Auer gefundene Wert 144,54 (O = 16) als das wahre Atomgewicht des Neodyms angesehen werden, und nicht die auf Grund früherer Bestimmungen von der Atomgewichtskommission der Deutschen chemischen Gesellschaft berechnete Zahl 143,6 (O = 16), bezw. 142,5 (H = 1).

In den Tabellen der Atomgewichte ist das Atomgewicht des Neodyms wie folgt genannt:

Amerika	H = 1	O = 16	Richards O = 16	Deutschland O = 16	H = 1
1898[1]	142,52	143,60	143,6	144,0	—
1900[2]	142,5	143,6	143,6	143,6	—
1901[3]	142,5	143,6	143,6	143,6	142,5

5. Praseodym. Pr = 140,5 (O = 16); 139,4 (H = 1).

Auer v. Welsbach, Mhft. Ch. 1885, **6**, S. 477; Sb. W. 1886, Cl. IIa, **92**, 2, S. 317.

Nach einer approximativen Bestimmung des Atomgewichtes (Bunsens Sulfatmethode) betrug unter Annahme der Formel R_2O_3 Pr = 143,6.

B. Brauner, Proc. Chem. Soc. 1897/1898, **14**, p. 70—72; C. C. 1898, **1**, 1, S. 919; Ch. N. **77**, p. 161; J. 1898, **1**, S. 544.

Durch fraktioniertes Kristallisieren der Ammondoppelnitrate gewonnenes Praseodymoxalat ergab beim Titrieren mit Kaliumpermanganat ein Atomgewicht von 140,95 (O = 16). Die Analysen des Oxalats und Sulfats schwankten zwischen 140,83 und 141,19.

C. v. Scheele, Z. an. 1898, **17**, S. 319; J. 1898, **1**, S. 546.

Den von Auer angegebenen Wert des Atomgewichtes 143,6 konnte v. Scheele nicht finden, trotzdem er die Atomgewichtsbestimmungen bei verschiedenen Fraktionen, sowohl bei den reinsten, als auch bei denjenigen, welche noch lanthanhaltig waren, vornahm. Durch Überführen des Oxyds in Sulfat, wobei das Oxyd zuerst in Salpetersäure gelöst und hierauf mit Schwefelsäure in einem Turm von Eisenblech abgeraucht wurde[4], erhielt v. Scheele für Pr = 140,40 (O = 16, S = 32). Die Methode, das Superoxyd im Platintiegel zu reduzieren (s. S. 160) war für

[1] Clarke, J. Am. Ch. Soc. 1899, **21**, p. 213.
[2] Dass. 1901, **23**, p. 94—95.
[3] Dass. 1902, **24**, p. 214—215.
[4] Eine Methode, die auch von Cleve — Oefv. K. Vet. Fhdl. 1883 — benutzt wurde.

eine exakte Bestimmung nicht geeignet. Die Permanganatmethode gab ungenaue Resultate.

H. C. Jones, Am. Chem. J. 1898, **20**, p. 345; C. C. 1898, **2**, S. 172; J. 1898, 1, S. 543; Clarke, J. Am. Ch. Soc. 1899, **21**, p. 209.

Ein von Schapleigh dargestelltes Praseodympräparat (s. Bd. I, S. 432) enthielt noch etwas Cer und Lanthan, welche Verunreinigungen Jones auf basischem Wege (Bd. I, S. 216) und durch Umkristallisieren der Ammondoppelnitrate bis auf Spuren von Lanthan beseitigte. Zur Bestimmung des Atomgewichtes wurde das Superoxyd im Wasserstoffstrome zu Sesquioxyd reduziert und dieses in Sulfat übergeführt. Aus einer Reihe von zwölf Bestimmungen berechnete sich das Atomgewicht des Praseodyms zu 140,46 (O = 16, S = 32,07), bezw. 139,41 (O = 15,88); 8,495 Oxyd = 14,6908 $Pr_2(SO_4)_3$.

B. Brauner, Proc. Chem. Soc. 1901, **17**, p. 65; C. C. 1901, **1**, S. 1036.

Brauner fand nach vier verschiedenen, unabhängigen Methoden für Pr = 140,94 (Mittelwert). 1. Analyse des Sulfatanhydrids = 140,95; Analyse des Oxalats = 140,95; 3. Synthese des Sulfats = 140,78; 4. Synthese des Sulfats unter Anwendung von Korrekturen bezüglich eines Gehaltes an saurem Sulfat = 140,93.

Auer v. Welsbach, Sb. W. 1903, **112**, Cl. IIa, Juli.

Nach der Bunsenschen Sulfatmethode berechnet sich aus drei Versuchen (ohne Analysenbelege) als Mittel Pr = 140,57 (O = 16).

In den Tabellen der Atomgewichte ist das Atomgewicht des Praeseodyms wie folgt genannt:

Amerika	H = 1	O = 16	Richards O = 16	Deutschland O = 16	H = 1
1898[1]	139,41	140,46	140,5	140,0	—
1900[1]	139,4	140,5	140,5	140,5	—
1901[1]	139,4	140,5	140,5	140,5	—

Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Praseodyms.

Auer v. Welsbach teilte in seiner ersten Arbeit (1885) über Praseodym mit, daß das Atomgewicht dieses Elementes, unter Annahme der Formel R_2O_3 für das Oxyd, von ihm als 143,6 bestimmt worden ist. Da alle Forscher, die sich später mit demselben Gegenstande beschäftigten, ausnahmslos ein Atomgewicht

[1] Lit. s. Neodym.

um 140 für Pr und 143 für Nd fanden, nahm man allgemein an, daß Auer seinerzeit die beiden Atomgewichte verwechselt hat. Dieses scheint nun durch eine neue Bestimmung, die von dem Entdecker der beiden Didymkomponenten ausgeführt wurde, bestätigt zu werden, denn jetzt findet Auer für Pr denselben Wert wie die anderen Autoren. Die bestehende kleine Differenz mag wohl durch den Umstand erklärt werden, daß die Ausführung der Praseodymatomgewichtsbestimmung insofern Schwierigkeiten bereitet, als das beim Glühen unter Luftzutritt aus vielen leicht zersetzbaren Verbindungen sich bildende Superoxyd einen mit der Höhe und der Dauer des Erhitzens schwankenden Sauerstoffgehalt besitzt. Das reine Praseodymsesquioxyd aber, das wohl eine stets konstante Zusammensetzung zeigt, oxydiert sich schon in der Kälte bei Berührung mit Luft überaus leicht höher. Nur in ganz dünnen Schichten und nur für ganz kurze Zeit kann dieses schön grün gefärbte Oxyd nach den Angaben Auers sauerstoffhaltigen Gasgemengen ausgesetzt werden, ohne daß es eine Veränderung erleidet. Es genügt schon, Pr_2O_3 nur ein wenig aufzuhäufen oder mit Luft durchzuschütteln, auf das sich seine rein grüne Farbe in eine gelblichgraue bis bräunliche Mischfarbe verwandelt; ja, bei größeren Mengen kann im Innern der Oxydmasse unter beträchtlicher Erwärmung die Oxydation sogar bis zur Bildung des schwarzen Superoxyds fortschreiten.

Diese Reaktionen treten in der Wärme noch schneller ein als in der Kälte; dann bewirken selbst Spuren von Sauerstoff rasch die eigentümliche Farbenveränderung. Erhitztes Praseodymoxyd bildet infolgedessen ein empfindliches Reagens auf Sauerstoff.

Um jegliche Oxydation auszuschließen, diente zur Darstellung der für die Auersche (1903) Atomgewichtsbestimmung benötigten Menge reinen Oxyds ein Apparat, der, ganz aus Platin angefertigt, im wesentlichen aus einer röhrenförmigen Muffe bestand, in welche eine aus dünnem Blech gebildete kleine Hürde eingeschoben werden konnte; an dieser Seite war die Muffe durch eine Kappe abschließbar. Ihr gegenüber befand sich das Gaszuleitungsrohr, das, starkwandig und von genügender Länge, dem Apparat gleichzeitig als Stütze diente. Den Wasserstoff, der aus Aluminium und Kalilauge entwickelt wurde, leitete man zur Reinigung durch eine lange, mit Asbest, Ätzkali, Chlorcalcium und Baumwolle gefüllte Glasröhre, an die sich das Rohr des Reduktionsapparates, luftdicht verbunden, anschloß.

Nachdem das Gas die Vorlage längere Zeit durchspült hatte, wurde das frisch ausgeglühte Superoxyd, noch heiß, in ganz dünner Schicht, auf der Hürde verteilt und diese sofort in den Apparat eingebracht. Die Reduktion erfolgte leicht bei gelinder Glühhitze; sobald sie vollendet war, wurde die Muffe mit Eis gekühlt. Hierauf wurde das Oxyd, in dem das die Hürde bildende Blech halbseitig aufgerollt wurde, so schnell als möglich in ein langes, unmittelbar vorher gewogenes Fläschchen, auf dessen Boden sich Wasser befand, gleiten gelassen und alsbald wieder gewogen.

Trotz all dieser Vorsichtsmaßregeln kam es mitunter vor, daß sich das Oxyd stellenweise ein wenig bräunlich färbte. Im Wasser wird das reine Oxyd bald teilweise hydratisch und verliert dadurch sein lebhaftes Oxydationsvermögen.

Je reiner das Oxyd war, desto schwieriger gestaltete sich seine Darstellung.

Die große Veränderlichkeit dieser Verbindungen kommt in den folgenden Analysen auch zum Ausdruck: O = 16,00

Analyse 1 ergab 140,64
„ 2 „ 140,50
„ 3 „ 140,56,

woraus sich das Mittel berechnet Pr = 140,57.

6. Samarium. Sm = 150 (O = 16); 148,9 (H = 1).

Marignac, An. Chim. 1880, (5) **20**, p. 554; C. r. **90**, p. 899; J. 1880, S. 294; Meyer und Seubert, S. 202; Ostwald, S. 95.

Marignacs Yβ, welches sich als Samarium erwies, besaß nach der Sulfatmethode ein Äquivalentgewicht für RO = 115,6. 1,8515 Sulfat (+ 8 H_2O) verloren bei schwachem Glühen 0,365 H_2O (= 19,71 %) und bei Weißglut 0,607 SO_3 (= 32,78 %).

B. Brauner, J. Ch. Soc. 1883, 1, **43**, p. 287; Ch. N. **47**, p. 175; C. C. 1883, **14**, S. 291.

Die zweite Atomgewichtsbestimmung wurde von Brauner ausgeführt. Sm = 150,7 hält dieser Forscher für das Maximum.

P. T. Cleve, K. Vet. Ak. Hdl. 1883, Nr. 7, p. 17—26; C. r. 1884, **97**, p. 95; J. 1883, S. 361; das. 1885, S. 485; Ostwald, S. 95.

Das Äquivalentgewicht der aus Orthit und Thorit dargestellten Erde fand Cleve nach der Sulfatmethode in sechs Versuchen (7,4192 Oxyd = 12,5355 Sulfat) zu R_2O_3 = 347,92, oder $\overset{..}{R}$ = 150,02.

A. Bettendorff, L. A. 1891, **263**, S. 167.

Ein aus Orthit dargestelltes Samariumpräparat ergab als Mittel aus drei Bestimmungen (Synthese des Sulfats) und unter Annahme der Formel Sm_2O_3 $\ddot{R} = 150,09$ ($O = 15,96$).

E. Demarçay, C. r. 1900, **130**, p. 1185.

Nachdem Demarçay Europium als steten Begleiter des Samariums erkannt und dieses Element aus dem letzteren gänzlich entfernt hatte, fand er für Sm = 148—147,2.

Urbain und Lacombe, C. r. 1904, **138**, p. 1166—1168.

Für ein von Neodym, Europium und Gadolinium gänzlich befreites Samarium fanden diese Forscher durch Analyse des Sulfats ($+ 8\,H_2O$) ein Atomgewicht von 150,34 ($O = 16$), welche Zahl sich derjenigen von Cleve, Brauner und Bettendorff sehr nähert.

Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Samariums.

Die der Ceriumgruppe angehörende Erde, die wir heute Samarerde nennen, wurde zuerst von M. Delafontaine[1] im Jahre 1878 bei der Untersuchung des Samarskits von Nord-Carolina, U. S. A. entdeckt. Er schied daraus ein didymhaltiges Oxyd RO = 122,0 ab, welches außer den Absorptionsstreifen des Didyms zwei neue Streifen $\lambda = 416,0$ und λ 478,0 zeigte, die er einem neuen Erdmetall, dem Decipium zuschrieb. Gleichzeitig hatte sich auch Lecoq de Boisbaudran[2] mit den Erden des Samarskits beschäftigt und gefunden, daß sie sowohl ein Emissions- und Absorptionsspektrum mit neuen Linien geben, die einem neuen Element zuzuschreiben seien. Er beobachtete die Absorptionsstreifen $\lambda = 480,0$, 463,5, 400,7 und benannte das dieselben erzeugende Element Samarium.[3] Im Jahre 1880 unternahm Marignac die Untersuchung des Samarskits von Nord-Carolina und seiner erfahrenen und geschickten Hand gelang es, eine weit reinere Erde abzuscheiden, welche die Streifen des Decipiums von Delafontaine zeigte. Er wies nach, daß sie mit den Absorptionsstreifen des Samariums von Lecoq de Boisbaudran übereinstimmten, hielt sie für identisch mit dem Decipium und bezeichnete sie mit $Y\beta$; er erkannte die

[1] M. Delafontaine, C. r. **87**, p. 632; J. 1878, S. 259.

[2] Lecoq de Boisbaudran, C. r. **88**, p. 322.

[3] Lecoq de Boisbaudran, C. r. **89**, p. 212; Wied. An. Beibl. 1879, 3, S. 872.

gelbe Farbe ihrer Salze und deren Lösungen und bestimmte da
Äquivalentgewicht zu RO = 115,6. Soret[1] schloß sich den An
sichten Marignacs auf Grund eigener spektroskopischer Unte
suchungen an. Da Delafontaine[2] später erklärte, sei
Decipinerde bestehe aus der eigentlichen, kein Absorption
spektrum gebenden Decipinerde und einer zweiten Erde, für d
er die Bezeichnung Samarerde als zweckmäßig betrachte, so b
hielt die Erde, welche die oben angeführten Absorptionsstreif
zeigt, den von Lecoq de Boisbaudran gegebenen Namen.

Wir verdanken P. T. Cleve eine genaue und ausführlic
Untersuchung der Samarerde und ihrer Salze. Das Äquivalen
gewicht fand er zu $R_2O_3 = 347,92$, d. h. Sm = 150,021, bez
150,15 (H = 1) nach Ostwald.

Auch die von Bettendorff dargestellte Samarerde bes
einen hohen Reinheitsgrad, da sie ein Atomgewicht von 150,0
zeigte, ein Wert, der sich mit dem Cleveschen vollständig deck
Wenngleich Demarçay nach der Isolierung des Europiums ei
niedrigeres Atomgewicht fand, so dürfte die von Urbain un
Lacombe gefundene Zahl beweisen, daß das von Cleve, Braun
und Bettendorff erhaltene Resultat dem wahren Atomgewic
am nächsten kommt. Urbain und Lacombe arbeiteten mit se
großen Materialmengen und nach neuen, für die Darstellung d
Samarerde sehr geeigneten Methoden, sodaß der von diesen Fo
schern erhaltene Wert für Sm als der richtige anzunehmen is

In den Tabellen der Atomgewichte ist das Atomgewicht de
Samariums wie folgt genannt:

Amerika	H=1,	O=16,	Richards O=16,	Deutschland O=16,	H=1
1898[3]	149,13	150,26	150,0	150,0	—
1900[3]	149,2	150,3	150,0	150,0	—
1900[3]	149,2?	150,3?	150,0	150,0	148,9

7. Scandium. Sc = 44,1 (O = 16); 43,8 (H = 1).

P. T. Cleve, C. r. 1879, **89**, p. 419; Clarke, S. 240.

Cleve bestimmte zuerst das Atomgewicht des Scandium
1,451 Sulfat gaben 0,5293 Sc_2O_3; 0,4479 Sc_2O_3 in Sulfat üb
geführt = 1,2255 und letzteres stark geglüht gab wieder 0,44

[1] Soret, C. r. **91**, p. 378; J. 1880, S. 210.
[2] M. Delafontaine, C. r. **93**, p. 63.
[3] Lit. s. Neodym.

Sc_2O_3. Hieraus berechnete sich das Atomgewicht Sc = 45,044, wenn SO_3 = 80.

L. F. Nilson, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1880, Nr. 6; C. r. **91**, p. 118; Ber. 1880 **13**, S. 1439; Meyer und Seubert, S. 151; Ostwald, S. 96 Clarke, S. 240.

Die Scandinerde war teils aus Gadolinit und Keilhauit, zum größten Teil aber aus Euxenit dargestellt. Zu den Versuchen diente Erde von drei verschiedenen Darstellungen.

Die durch Glühen des Oxalats erhaltene Erde wurde in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure abgeraucht und das neutrale Sulfat gewogen.

1,2574 Oxyd gaben 3,4753 Sulfat, woraus sich auf Grund der Formel Sc_2O_3 das Atomgewicht zu 44,09 (Ostwald), bezw. 43,97 (H = 1) berechnet ± 0,015; oder, wenn O = 16, Sc = 44,081, wenn SO_3 = 80, Sc = 44,032 (Clarke).

Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Scandiums.

Mendelejeff hatte für das „Ekabor" das Atomgewicht 44,0 vorausgesagt, welches sich als identisch mit dem von Nilson entdeckten Scandium erwies (s. Bd. I, S. 25). Die Atomgewichtsbestimmung von Nilson trifft auch ganz den Wert des Ekabors und gilt allgemein als die richtige Zahl, während der von Cleve gefundene Wert zu hoch ist.

In den Tabellen der Atomgewichte ist das Atomgewicht des Scandiums wie folgt genannt:

Amerika	H=1,	O=16,	Richards O=16,	Deutschland O=16,	H=1
1898 [1]	43,78	44,12	44,0	44,1	—
1900 [1]	43,8	44,1	44,0	44,1	—
1901 [1]	43,8	44,1	44,0	44,1	43,8

8. Decipium.

M. Delafontaine, C. r. 1878, **87**, p. 559, 632; das. 1881, **93**, p. 63; Meyer und Seubert, S. 200; Ostwald, S. 65.

Das ungenügend bekannte und vielfach angezweifelte Element hat nach seinem Entdecker ungefähr das Atomgewicht 159, wenn das Oxyd Dp_2O_3 ist.

Später hat Delafontaine den Wert auf 171 erhöht, vgl. Samarium-Atomgewicht S. 236 und Bd. I, S. 28.

[1] Clarke, Lit. s. Neodym.

II. Die Atomgewichte der Terbinelemente.

1. Terbium. Tb = 160 (O = 16); 158,8 (H = 1).

M. Delafontaine, Arch. sc. ph. et nat. Oct. 1864, **21**, p. 97; An. Chim. 1878, (5) **14**, p. 238; Meyer und Seubert, S. 201; weitere Literatur s. Bd. I, S. 6 — 1865.

Delafontaine beschreibt als Terbium eine Erde mit schwach ins Orange spielendem gelben Oxyd, das gut kristallisierende Oxalate und bald farblose, bald schwach amethystfarbene Salze bildet. Das Atomgewicht seiner Erde war 95 für RO. Das Sulfat wurde bei 240° entwässert, gelöst, durch Ammonoxalat gefällt und das Oxalat geglüht. Meyer und Seubert berechnen das Atomgewicht zu 112,8 und 114,0 (H = 1); später ergab die Analyse des Formiats 60,56, des Acetats 42,56 % Oxyd und ein Atomgewicht 145 (Delafontaine 1878). Das Terbium soll die Banden λ 522, λ 497 (?) und λ 445 stark zeigen. Bei der Reduktion des Oxydes im Wasserstoffstrome trat Weißfärbung ohne Gewichtsverlust ein.

Marignac, An. Chim. 1878, **14** (5), p. 247; J. Ch. S. **36**, p. 113; Arch. sc. ph. et nat. **61**, p. 283; J. 1878, **31**, S. 260.

Marignac gewann Terbinerde durch Fraktionieren der Kaliumdoppelsulfate und ameisensauren Salze, das Atomgewicht bestimmte er durch Analyse des Sulfats (+ $8 H_2O$) zu 148,5 (auch 151,5 wurde gefunden). Das erhaltene Oxyd besaß gelbe Farbe und farblose Salze.

Crookes, Philos. Trans. 1883, **174**[B], p. 909.

Inzwischen hatte auch Crookes, bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über Kathodolumineszenz, ein Terbium dargestellt, welches er als sehr rein bezeichnet. Er erhielt dasselbe, indem er zuerst die Yttererde mittels Oxalsäure abschied, wobei sich Erbium und Terbium in den Kristallen anreicherten, und sodann Erbium durch Kristallisieren der Formiate entfernte. Die erhaltene Erde hatte ein konstantes Atomgewicht zwischen 148,5 und 149,5. Über die Farbe und die chemischen Eigenschaften dieses Körpers äußert sich Crookes nicht, ebenso nicht über die Art der Atomgewichtsbestimmung.

Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1886, **102**, p. 395—398 und 483; Ber. **19**, S. 202; J. 1886, 1, S. **47**; C. r. 1890, **111**, 2, p. 474—475; Ber. 1890, 3, **23**, S. 680; C. C. 1890, 2 (4), S. 811.

Das Terbiumpräparat war durch Fraktionieren mit Ammoniak dargestellt, sein Oxyd besaß eine dunkelgelbe Farbe und enthielt

nur noch geringe Mengen anderer Erden, außer Holmium, welches in etwas reicherem Maße zugegen war. Das Präparat gab eine Superoxydbildung, die je nach der Calcination gleichzeitig mit der Intensität der Färbung wechselte und im Maximum 0,71 bis 0,69 % der superoxydierten Erde betrug. Als Atomgewicht berechnete Lecoq de Boisbaudran aus deren Sauerstoffgehalt zuerst (1886) 163,1 für seine dunkelste Erde. In einer späteren Arbeit (1890) bestimmte Lecoq de Boisbaudran nochmals das Atomgewicht des Terbiums ($Z\beta$) und zwar zu 159,48.

G. Krüss und K. Hofmann, Z. an. 1893, 4, S. 27; K. Hofmann, Dis., Universität München, 1893, S. 44.

Krüss und Hofmann stellen die Existenz eines Terbiums mit dem Atomgewicht 150—160 in Abrede. Sie verarbeiteten ein Erbium-Holminmaterial, welches die für das Terbium charakteristische gelbe Färbung besaß, mit Kaliumsulfat und salzsaurem Anilin, ohne jedoch zu einem konstanten Atomgewicht zwischen 150 und 160 zu gelangen. Sie nahmen daher ein zweites Material in Angriff und stellten aus demselben nach den Angaben von Marignac und Lecoq eine Erde dar, deren Atomgewicht bei 158,4 konstant war. Diese Erde ließ sich weder durch Kaliumsulfat noch durch Ameisensäure weiter zerlegen und entsprach vollkommen dem Terbium der beiden genannten Forscher. Trotzdem gelang es den Verfassern durch die Anilinmethode diese Erde zu zerlegen, indem sie Erden vom Atomgewicht 163 und solche vom Atomgewicht 152,4 erhielten. Die Atomgewichtsbestimmung wurde durch Synthese des Sulfats ausgeführt (s. S. 188).

Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Terbiums.

Für die von verschiedenen Forschern in Zweifel gezogene Einheitlichkeit des Terbiums (s. Bd. I, S. 23) will in neuester Zeit Marc[1] neue Beweise erbracht haben. Terbium soll zweierlei Oxyde, ein höheres, intensiv ockerbraunes, und ein niederes weißes Oxyd bilden, mit Salzsäure Chlor entwickeln und vermutlich ein Absorptionsspektrum besitzen. In den bisher von allen Forschern für Terbiumoxyd gehaltenen, gelben bis braunen Präparaten soll das Terbium nur in sehr geringer Menge, etwa $^1/_2$—1 % enthalten gewesen sein (vgl. auch Bd. I, S. 476).

[1] Marc, Ber. 1902, 35, S. 2382; C. C. 1902, 2, S. 498; Dis., Universität München, 1902, S. 44.

Einflusse der Kathodenstrahlen ruft das Gadolinium kein Kathodolumineszenzspektrum hervor.

Die Einheitlichkeit des Gadoliniums wird jetzt wohl kaum mehr angezweifelt. Wenn Gadolinium ein Gemenge wäre, so müßten uns farblose Erden mit einem Atomgewicht über 156 bekannt sein, die beim Fraktionieren mit Ammoniak in demselben Sinne ausfielen wie Gadolinium und in bezug auf ihre Löslichkeit in Kaliumsulfat demselben benachbart sind. Dies ist aber nicht der Fall, sondern das Atomgewicht 156 des Gadoliniumoxyds ist, wie bereits Marignac bemerkt, das höchste unter den ihm benachbart stehenden Erden (Marc).

In den Tabellen der Atomgewichte ist das Atomgewicht des Gadoliniums wie folgt genannt:

Amerika	H=1,	O=16,	Richards O=16,	Deutschland O=16,	H=1
1898 [1]	155,57	156,76	156,0	—	—
1900 [1]	155,8	157,0	156?	156	—
1901 [1]	155,2	156,4	156?	156	155

III. Die Atomgewichte der Ytterelemente.

1. Yttrium. Y = 89,0 (O = 16); 88,3 (H = 1).

J. J. Berzelius, Pg. A. 1826, **8**, S. 186; das. 1827, **10**, S. 341; Schweig. Jour. **22**, S. 336; Meyer und Seubert, S. 168—169; Ostwald. S. 112; Becker, S. 133.

100 Teile gelinde geglühter schwefelsaurer Yttererde (Ytteriterden) ergaben, durch Chlorbaryum gefällt, 145,27 Teile schwefelsauren Baryts, woraus Meyer und Seubert Y = 96,52 berechnen (H = 1); Becker Y = 96,335 (O = 16).

N. J. Berlin, Förhandl. ved de Skandinaviske Naturforsk, 1868, p. 448, s. Blomstrand, Ber. 1873, S. 1467; Becker, S. 133.

Nähere Angaben über die Atomgewichtsbestimmung sind nicht zu finden. Y ergab sich als 89,55 (Becker — O = 16).

O. Popp, L. A. 1864, **131**, S. 291; Z. alyt. **3**, S. 523; Meyer und Seubert, S. 152 und 169; Ostwald, S. 112; Becker, S. 133; Clarke, S. 241.

Das lufttrockne Sulfat wurde bei 200° getrocknet und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt; aus dem Filtrate wurde die Yttererde abgeschieden. Es wurden 38,23 % SO_3 und 40,15 %

[1] Clarke, Lit. s. Neodym.

Oxyd gefunden, woraus sich Y = 102,13 (Ostwald) bezw. 102,3 und 101,93 (Meyer und Seubert — H = 1) berechnet.

Durch Glühen des aus der Lösung des Sulfats mittels Oxalsäure gefällten Oxalats berechnete sich Y = 101,7 (Meyer und Seubert).

Clarke berechnet (O = 16) Y = 101,880; Becker 102.

M. Delafontaine, Arch. sc. ph. et nat. 1866, **25**, p. 112; L. A. **134**, S. 109; Meyer und Seubert, S. 140 und 152; Ostwald, S. 112; Becker, S. 133; Clarke, S. 242.

Yttriumsulfat wurde erst bei 240° entwässert, dann durch Ammonoxalat gefällt und das Oxalat geglüht. 5,5925 Sulfat gaben 1,2745 Wasser und 2,1565 Oxyd; hieraus ergibt sich Y = 95,84 (Ostwald), 96,3 (Meyer und Seubert — H = 1).

Durch Entwässern des Sulfats bei 240° ergab sich Y = 97,6 (Meyer und Seubert — H = 1).

Becker berechnet (O = 16) Y = 96.

J. Bahr und R. Bunsen, L. A. 1866, **137**, p. 21; Meyer und Seubert, S. 152; Ostwald, S. 112; Becker, S. 134; Clarke, S. 242.

Yttererde wurde in Schwefelsäure gelöst und letztere abgeraucht. 0,7266 Y_2O_3 ergaben 1,4737 $Y_2(SO_4)_3$, woraus sich Y = 92,6 (Meyer und Seubert) bezw. 92,63 (Ostwald) berechnet (H = 1).

Zu einem weiteren Versuche diente ein mit besonderer Sorgfalt gereinigtes Oxyd. $Y_2O_3 : Y_2(SO_4)_3$ = 0,7856 : 1,5956, woraus Y = 92,24 (Meyer und Seubert — H = 1) folgt; auf O = 16 bezogen Y = 92,55 (Becker).

M. Delafontaine, Arch. sc. ph. et nat. 1866, (2) **25**, p. 112; J. 1866, S. 184; Becker, S. 124; Clarke, S. 242.

Yttererde war nach der Methode von Bahr und Bunsen (Bd. I, S. 177) dargestellt; das Sulfat ergab 48,23% Oxyd (S = 32), woraus sich Y = 87,75 (O = 16) berechnet. In den Jahresberichten gibt der Referent Y = 74,5 an, welche Zahl sich offenbar auf YO bezieht.

P. T. Cleve und O. M. Höglund, Bih. K. Vet. Hdl. 1873, 1, **3**, Nr. 8; Ber. 1873, **6**, S. 1467; Meyer und Seubert, S. 152—153; Ostwald, S. 112; Becker, S. 134; Clarke, S. 242.

Nach Abscheidung des Ytterbiums wurden in sechs Versuchen aus 10,2095 Oxyd 21,0040 Sulfat erhalten, also Y = 89,59 (Ostwald), bezw. 89,55 (Meyer und Seubert — H = 1; Becker — O = 16); Clarke berechnet 89,485, wenn SO_3 = 80.

P. T. Cleve, C. r. 1882, **95**, p. 1225; Bull. chim. (2) **39**, p. 120; Ostwald, S. 113.

Mit sorgfältig gereinigtem Material durch Glühen des Sulfats ergab sich aus zwölf Versuchen Y = 89,02. Einzelheiten gibt Cleve nicht an.

Harry, C. Jones, Am. Chem. J. 1895, **17**, p. 154—164; J. 1895, **1**, S. 9

Durch Überführen des Oxyds in Sulfat und umgekehrt erhielt Jones als Mittel aus zehn Bestimmungen für Y = 88,94 und 88,97 (Grenzen 88,89 und 89,05). Das Präparat war mit Hilfe der Ferrocyankaliumfällungen gewonnen (s. Bd. I, S. 63 und 480).

H. Moissan und Etard, C. r. **122**, p. 573—574; Moissan, Der elektrische Ofen, 1897, S. 292.

Durch Fraktionieren mit Kaliumchromat (Bd. I, S. 283) erhielten Moissan und Etard eine Yttria, deren Atomgewicht zu Y = 89 bestimmt wurde.

W. Muthmann und R. Böhm, Ber. 1900, **33**, Heft 1, S. 42.

Beim Fraktionieren der Dichromate (Bd. I, S. 270) gewonnene Yttria ergab das Atomgewicht Y = 88,97 (O = 16). 2,46585 g Sulfat hinterließen 1,19523 Oxyd.

Urbain, C. r. 1901, **132**, p. 136.

Durch Kristallisieren der Äthylsulfate gewann Urbain eine Yttria, deren Atomgewicht Y = 88,6 (O = 16) betrug. Nähere Angaben fehlen.

R. Marc, Dis., Universität München 1902, S. 17.

Mit Hilfe der Chromatmethode, partieller Ammoniakfällung und Kristallisieren der Nitrate erhielt Marc ein Yttriumpräparat, das ein rein weißes Oxyd besaß und in einer 5 cm dicken Schicht, sowie 20% Lösung keinerlei Absorptionsbanden zeigte; nur in dickeren Schichten traten Erbiumbanden andeutungsweise auf. Das Atomgewicht betrug nach der Krüssschen Sulfatmethode Y = 88,65.

K. Postius, Dis., Polytechnikum München 1902, S. 24.

Eine mit Hilfe der Ammoniak- und Chromsäuremethode sorgfältig gereinigte Yttria enthielt nur minimale Andeutungen von Erbium und Neodym. Durch Überführen des Oxyds in Sulfat wurde aus acht Bestimmungen Y = 88,45 (O = 16) berechnet (Maximum 88,68, Minimum 88,26).

W. Nernst und E. H. Riesenfeld, Ber. 1903, **36**, 2, S. 2091.

Von einem Cleveschen Yttriumpräparat bestimmten die Verf. mit ihrer Mikrowage das Atomgewicht. 2,255 mg Sulfat ergaben 1,125 mg Oxyd und somit Y = 88,0; eine zweite Analyse (2,89 mg Sulfat = 1,42 mg Oxyd) ergab Y = 87,8.

Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Yttriums.

Die alten Daten von Berzelius haben in bezug auf Yttrium keine Bedeutung mehr, da dieser die Begleiter derselben noch nicht kannte. Seine Atomgewichtsbestimmungen gehen außerdem beträchtlich auseinander. Eine Analyse des Carbonats gab Y = 105, eine Synthese des Sulfats Y = 81,5 (Ostwald). Dasselbe gilt von Popps Bestimmungen. Dieser kannte allerdings die inzwischen erfolgte Entdeckung des Erbiums und Terbiums, stellte aber deren Existenz in Abrede (s. Bd. I, S. 23).

Mit reinerem Material bestimmte 1865 Delafontaine das Atomgewicht (Y = 95,84).

Das Yttriumpräparat von Bahr und Bunsen war ebenfalls noch verunreinigt (Y = 92,63), denn nach Abscheidung des Ytterbiums, welche Erde diesen Forschern nicht bekannt war, erhielten Cleve und Höglund für Y den Wert 89,59, welchen Cleve später (1882) selbst noch reduzierte (Y = 89,02), nachdem es ihm gelungen war, die Reinigung weiter zu treiben.

Als Durchschnittswert der Bestimmungen von Popp, Delafontaine, Bahr und Bunsen sowie Cleve gibt Clarke für Y = 97,616 und, wenn Popps Resultate ausgeschlossen werden Y = 89,816 ± 0,067 (SO_3 = 80); 90,023 (O = 16).

Moissan und Etard erhielten ebenfalls für Y = 89,0, jedoch sind alle in neuerer Zeit gefundenen Zahlen für das Atomgewicht des Yttriums niedriger als 89.

Der von Postius gefundene Wert 88,45 spricht jedenfalls für die größere Wahrscheinlichkeit, nachdem wir wissen, daß die Yttria von Urbain, Muthmann, Böhm und Marc etwas mehr Erbium enthielt als diejenige von Postius. Eine verhältnismäßig kleine Verunreinigung von Erbium mit dem Atomgewicht 166 wird ein Yttriumpräparat, dessen zugehöriges Atomgewicht nur halb so groß ist, doch merklich beeinflussen.

In den Tabellen der Atomgewichte ist das Atomgewicht des Yttriums wie folgt genannt:

Amerika	H=1,	O=16,	Richards O=16,	Deutschland O=16,	H=1
1898 [1]	88,35	89,02	89,0	89,0	—
1900 [1]	88,3	89,0	89,0	89,0	—
1901 [1]	88,3	89,0	89,0	89,0	88,3

[1] Clarke, Lit. s. Neodym.

2. Erbium. Er = 166 (O = 16); 164,8 (H = 1).

M. Delafontaine, L. A. 1865, **134**, S. 108; Arch. sc. ph. et nat. 186[illegible], **25**, p. 112; Meyer und Seubert, S. 140 und 157; Ostwal[illegible], S. 67; Becker, S. 53; Clarke, S. 244.

Das gepulverte Sulfat wurde erst bei 240° entwässert, da[illegible] gelöst, durch Ammoniak gefällt und das Oxalat geglüht.

5,0610 Sulfat ergaben 2,1600 Oxyd, woraus folgt Er = 11[illegible] (Meyer und Seubert); nach Ostwald 118,1 (H = 1).

In vier Versuchen wurde der Wassergehalt des Sulfats ([illegible] 240°) berechnet:

$Er_2O_3 : 8H_2O$ = 166,5 : 0,838, mithin Er = 118,8 (Meyer u[illegible] Seubert — H = 1). Für O = 16 berechnet Becker Er = 113,0[illegible]

Humbidge und Burney berechnen den Delafontain[illegible] schen Wert zu 137,04.

J. Bahr und R. Bunsen, L. A. 1866, **137**, S. 21; Clarke, S. 2[illegible] Becker, S. 53.

Durch Abtreiben der Nitrate wurde ein Erbiumpräparat er[illegible] halten, das spektroskopisch didymfrei war. Ein Versuch gab au[illegible] 0,7870 Oxyd 1,2765 Sulfat, und daher Er = 169,1 (Ostwald) auf O = 16 bezogen, Er = 168,9 (Becker); 168,683 (Clarke).

P. T. Cleve und O. M. Höglund, Bih. K. Vet. Hdl. 1873, **1**, 3, Nr. 8[illegible] Ber. 1873, **6**, S. 1467; Meyer und Seubert, S. 157, Ostwald, S. 67; Becker, S. 54; Clarke, S. 244—245.

Durch Analyse des Sulfats wurde in sechs Versuchen aus 9,7785 Oxyd 15,8140 Sulfat, also Er = 170,6 (Ostwald), bezw. 170,55 (Meyer und Seubert — H = 1) erhalten. Becker berechnet ebenfalls Er = 170,55 (O = 16).

J. S. Humpidge und W. Burney, J. Ch. S. 1879, **35**, p. 11 (Transact.) J. 1879, **32**, S. 242; Clarke, S. 245; Meyer und Seubert, S. 158; Ostwald, S. 67.

Aus dem Sulfat berechnet:

2,3928 Oxyd ergaben 3,8607 Sulfat, somit Er = 171,8 (Ostwald), bezw. 171,33 (Meyer und Seubert — H = 1); Clarke 171,428 (O = 16).

P. T. Cleve, C. r. 1880, **91**, p. 381.

Die noch Spuren Thulin- und Holminerde enthaltende Erbinerde wurde mehrfach gereinigt, in vier Fraktionen zerlegt und von den beiden äußersten das Atomgewicht bestimmt.

Das Verfahren ist nicht angegeben. Die erste Fraktion ergab Er = 166,25, die letzte 166,21 und 166 (Meyer und Seubert — H = 1).

„Plusieurs fois j'ai obtenu le nombre 166 par la détermination du poids atomique des fractions les plus pures."

W. Nernst und E. H. Riesenfeld, Ber. 1903, **36**, 2, S. 2091.

Von einem Cleveschen Erbiumpräparat wurde mit der Mikrowage der Verf. das Atomgewicht durch Analyse des Sulfats bestimmt: 3,795 mg Sulfat = 2,335 mg Oxyd, bezw. 6,36 mg Sulfat = 3,90 mg Oxyd — mithin Er = 161,0 bezw. 163,3.

Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Erbiums.

Die Geschichte der Atomgewichtsbestimmungen dieses Elementes ist eine Geschichte der sukzessiven Abscheidungen begleitender, höchst ähnlicher Erden (s. Bd. I, S. 24). Die älteren Bestimmungen von Delafontaine gaben einen ganz irrigen Wert. Bahr und Bunsen fanden einen viel höheren Wert (169,1). Cleve und Höglund erhielten Er = 170,6, Humpidge und Burney sogar 171,8.

Den Durchschnittswert der Bestimmung von Delafontaine, Bahr und Bunsen Cleve-Höglund, Humpidge und Burney berechnet Clarke zu 170,770 (O = 16).

Inzwischen wurde das Ytterbium mit dem Atomgewicht 173,2 entdeckt und der Name Erbium mußte für das Metall der gefärbten, ein Absorptionsspektrum gebenden Erde reserviert werden. Cleve schied bekanntlich aus dem Erbium zwei weitere Erden ab — Holmium und Thulium — und war bemüht, dieselbe zu isolieren. Ganz rein konnte Cleve bisher das Erbium nicht erhalten und fand für das Atomgewicht Er = 166. Cleve meint, daß dieser Wert bis auf 0,1 richtig ist.

Nach den neuesten Mitteilungen Auers ist es diesem Forscher gelungen, das schon oft angezweifelte Erbium endgültig zu zerlegen (s. Bd. I, S. 482), wodurch die bisherigen Atomgewichtsbestimmungen des Erbiums hinfällig sein würden.

In den Tabellen der Atomgewichte ist das Atomgewicht des Erbiums wie folgt genannt:

Amerika	H=1,	O=16,	Richards O=16,	Deutschland O=16,	H=1
1898 [1]	165,06	166,32	166,0	166,0	—
1900 [1]	164,7	166,0	166,0	166,0	—
1901 [1]	164,7	166,0	166,0	166,0	164,7

3. Thulium. Tu 171 (O = 16); 169,7 (H = 1).

P. T. Cleve, C. r. 1880, **91**, p. 328; Meyer und Seubert, S. 202; Ostwald, S. 106; Clarke, S. 246.

Die Thulinerde enthielt noch Erbin- und etwas Ytterbinerde. Für Erbinerde bringt Cleve an der ursprünglich für TmO erhaltenen Zahl 129,6 eine Korrektion an und erhält so 129,8, welche Zahl er, des Ytterbingehaltes wegen, als Maximum betrachtet. Für Tm erhält er 170,7. Das Verfahren ist nicht angegeben. Thuliumoxyd soll weiß sein.

In den Tabellen der Atomgewichte ist das Atomgewicht des Thuliums wie folgt erwähnt:

Amerika	H=1,	O=16,	Richards O=16,	Deutschland O=16,	H=1
1898 [1]	169,4	170,7	170,0	—	—
1900 [1]	169,4	170,7	170,0?	171,0	—
1901 [1]	169,4	170,7	171,0	171,0	170,0

4. Holmium.

P. T. Cleve, C. r. 1880, **91**, p. 328.

Das Atomgewicht des alten Holmiums ist kleiner als 165. Bekanntlich schied Lecoq de Boisbaudran aus dem Cleveschen Holmium das Dysprosium ab, so daß sich das Atomgewicht des wahren Holmiums ändern mußte. Bis heute ist aber Holminerde nur im angereicherten Zustande erhalten worden, und es dürfte bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse außerordentlich schwer fallen, diese Erde auch nur annähernd in reinem Zustande zu gewinnen, geschweige das Atomgewicht dieses Elementes zu bestimmen.

5. Dysprosium.

Lecoq de Boisbaudran, C. r. **102**, p. 902, 1003.

Da bisher die Erde noch nicht in annähernd reinem Zustande erhalten wurde, konnte auch nicht eine Atomgewichtsbestimmung ausgeführt werden.

6. Ytterbium. Yb = 173 (O = 16); 171,7 (H = 1).

C. Marignac, C. r. 1878, **87**, p. 578; Arch. sc. et nat. **61**, p. 283; das. **64**, p. 97; Meyer und Seubert, S. 158; Ostwald, S. 112.

[1] Clarke, Lit. s. Neodym.

Marignac entdeckte in der bisher für Erbinerde gehaltenen Substanz eine vollkommen farblose Erde ohne Absorptionsspektrum, der er den Namen Ytterbinerde gab. Das Atomgewicht war, wenn die Erde Yb_2O_3 ist, Yb = 172,5.

Delafontaine fand unmittelbar darauf diesen Körper im Sipylit von Amherst (Virginien), bestimmte aber sein Atomgewicht auf Yb = 177.

L. F. Nilson, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1879, Nr. 3; Ber. 1879, **12**, S. 550; C. r. 1880, **91**, p. 56; Oefv. K. Vet. Fhdl. 1881, Nr. 6, S. 16; Meyer und Seubert, S. 158—159; Ostwald, S. 112; Clarke, S. 243—244.

Die durch Glühen des Oxalats erhaltene Erde wurde durch Abdampfen mit Salpetersäure und Schwefelsäure in neutrales Sulfat übergeführt und als solches gewogen. 6,4236 Oxyd ergaben 10,3361 Sulfat, woraus Yb = 173,3 (Ostwald), bezw. 172,73 (Meyer und Seubert — H = 1) folgt. Clarke berechnet Yb = 173,158 (O = 16); 173,016 (SO_3 = 80) und hält 173 für den wahren Wert.

G. und E. Urbain, C. r. **132**, p. 136.

Durch Kristallisieren der Äthylsulfate gewann Urbain ein Ytterbiumpräparat, welches ein Atomgewicht Yb = 172,6 (O = 16) ergab. Nähere Angaben fehlen.

Astrid Cleve, Z. an. 1902, **32**, S. 133.

Das Resultat einer sehr sorgsamen Untersuchung bestätigte das von Nilson gefundene Atomgewicht. 1,7886 Oxyd gaben 2,8782 Sulfat. Hieraus folgt Yb = 173,11. Die von Nilson festgestellte Zahl 173,01 entspricht nach Umrechnung mit den in Schweden benutzten Atomgewichten 173,16 und fällt also innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler mit dem Cleveschen Durchschnittswert zusammen.

W. Nernst und E. H. Riesenfeld, Ber. 1903, **36**, 2, S. 2091.

Die Atomgewichtsbestimmung des Ytterbiumpräparates von A. Cleve diente zur Prüfung der Empfindlichkeit der Mikrowage d. Verf.: 6,46 mg Sulfat = 4,045 mg Oxyd bezw. 6,525 mg Sulfat = 4,08 mg Oxyd, woraus Yb = 174,8 bezw. 172,8 folgt.

Kritik der Atomgewichtsbestimmungen von Ytterbium.

1878 gelang es Marignac zu zeigen, daß die Mosandersche Terbinerde (Erbinerde) nicht einheitlich war, sondern sich durch partielle Zersetzung des geschmolzenen Nitrats in zwei Komponenten spalten ließ, nämlich eine rosa gefärbte Erde, für

welche die alte Bezeichnung beibehalten wurde, und eine farblose Erde, welche den Namen Ytterbinerde erhielt.

Wegen Mangels an Material konnte Marignac die Untersuchung der neu entdeckten farblosen Erde nicht fortsetzen, aber die Beobachtung wurde weiter verfolgt, indem Delafontaine diese Erde im Sipylit fand und L. F. Nilson schon im folgenden Jahre imstande war, einen Bericht über seine Versuche, Ytterbin zu isolieren, abzugeben. Der verdienstvolle Forscher erhielt schließlich eine in Lösung von allen Absorptionsbändern völlig freie Erde, dessen Atomgewicht bei 132 ($\dot{R}O$, d. h. bei 174 nach Umrechnung auf die Formel des Sesquioxyds) konstant blieb und somit ein wenig höher lag, als die von Marignac gefundene Zahl 130,8 (bezw. 172,2), jedoch noch lange nicht Delafontaines Wert 177 erreichte.

Bei derselben Untersuchung wurde Nilson zur Entdeckung des Scandiums geführt. Nach anhaltendem Fraktionieren erwies sich nämlich das Atomgewicht eines Teiles des Materials beträchtlich herabgedrückt. Alle derartige Fraktionen wurden vereinigt. Eine weitere Bearbeitung zeigte, daß sie ihr niedriges Atomgewicht der Beimischung eines neuen Stoffes des Scandiums verdankten.

Im folgenden Jahre veröffentlichte Nilson (1881) weiteres über das Ytterbium. Es war ihm alsdann gelungen, seinen Vorrat dieser seltenen Erde auf 20 g zu vermehren. Nach sorgfältiger Reinigung und Trennung des Scandiums wurde das Atomgewicht zu 173,01 (O = 16) festgestellt. Diese Zahl wurde nicht durch weiteres Fraktionieren geändert. Daß Nilson früher eine etwas höhere Zahl, 174, erhalten hatte, ist auf kleine, von den Arbeitsgefäßen herrührenden Beimischungen von Platin zurückzuführen (A. Cleve).

Urbains Zahl 172,6 ist etwas niedrig ausgefallen und dürfte als Ursache kleine Beimengungen von Yttria haben.

In Betracht der bisher sehr spärlichen Beiträge zur Charakteristik des Ytterbiums war es geboten, Ytterbium namentlich in bezug auf seine größtenteils noch unbeschriebenen Verbindungen näher zu untersuchen. Eine ausführliche und durchaus zuverlässige Arbeit in dieser Richtung verdanken wir Astrid Cleve, deren Atomgewichtsbestimmung mit der Nilsonschen Zahl sich vollständig deckt, so daß das Atomgewicht für Yb = 173,1 als völlig sicher auf der ersten Dezimale gelten darf.

In den Tabellen der Atomgewichte ist das Atomgewicht des Ytterbiums wie folgt genannt:

Amerika	H=1,	O=16,	Richards O=16,	Deutschland O=16,	H=1
1898 [1]	171,88	173,19	173,0	173,0	—
1900 [1]	171,9	173,2	173,0	173,0	—
1901 [1]	171,9	173,2	173,0	173,0	172,0

7. Europium.

E. Demarçay, C. r. 1901, **132**, p. 1485; C. C. 1901, **2**, S. 265.

Wenn auch die Existenz des Europiums als erwiesen zu betrachten ist (Bd. I, S. 485), so hat man offenbar diese Erde bisher nur in angereichertem Zustande erhalten, denn Demarçay, der Entdecker des Europiums (s. Bd. I, S. 24), gibt als ungefähres Atomgewicht die Zahl 151 für Eu an.

G. Urbain und H. Lacombe, C. r. 1904, **138**, p. 627—629.

Ein mit Hilfe der Magnesium-Wismutdoppelnitrate hergestelltes Europiumpräparat wurde zur Atomgewichtsbestimmung benutzt. $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ wurde mit Alkohol von etwaiger überschüssiger H_2SO_4 befreit, bei 375° entwässert und 1600° geglüht. 5 Versuche gaben: 11,5168 $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ = 9,2143 $Eu_1(SO_4)_3$ = 5,4262 Eu_2O_3. Im Atomgewicht wurde berechnet:

I.	Durch Überführen des Sulfathydrats	in Anhydrid	Eu = 151,826
II.	„ „ „ Sulfatanhydrids	„ Oxyd	Eu = 151,790
III.	„ „ „ Sulfathydrats	„ Oxyd	Eu = 151,796.

151,79 ± 0,06 nehmen diese Forscher als das wahre Atomgewicht des Europiums an.

8. Victorium.

Die Existenz dieser von Crookes (Bd. I, S. 19 u. 24) entdeckten Erde scheint noch nicht genügend erwiesen zu sein. Eine Atomgewichtsbestimmung ergab den ungefähren Wert 118 [2], jedenfalls handelt es sich wie bei den meisten Crookesschen Entdeckungen nur um neu beobachtete Linien.

9. Euxenerde.

K. Hofmann und Prandtl, Ber. 1901, **34**, S. 1064.

In norwegischen Euxeniten fanden die Verf. eine neue Erde, die sie Euxenerde nannten (s. Bd. I, S. 20). 0,3346 Sulfat gaben 0,1898 (zwei Versuche) Oxyd, woraus sich das Atomgewicht des

[1] Clarke, Lit. s. Neodym.
[2] Crookes, Ch. N. 1898, **78**, p. 125.

Radikals zu 177,75 berechnet. Da über diese Erde nur wenige Mitteilungen vorliegen, muß man den gefundenen Wert nur als einen annähernden bezeichnen.

IV. Das Atomgewicht des Thoriums.

Th = 232,5 (O = 16); 230,8 (H = 1).

J. J. Berzelius, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1829, St.. 1; An. chim. (2) **43**, p. 20; Pg. A. **16**, S. 398; Berzelius' Lehrbuch, **3**, S. 1224; Nilson, Ber. 1882, **15**, 2, S. 2531; Meyer und Seubert, S. 159, 173, 181; Ostwald, S. 104; Becker, S. 120; Clarke, S. 214.

Um das Äquivalent des von ihm eben entdeckten Grundstoffes kennen zu lernen, führte Berzelius 1829 einige Versuche aus.

1. Durch Kochen gefälltes Sulfat wurde in kaltem Wasser gelöst, die Erde durch Kalihydrat und im Filtrat die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

0,6754 mit KOH gefällte Thorerde; im Filtrat 1,159 Baryumsulfat. Ein anderer Versuch gab 1,0515 ThO_2 und 1,832 $BaSO_4$, woraus Th = 237,16 (Ostwald), bezw. 236,8 (Meyer und Seubert — H = 1) folgt. Nach Nilson 239,52 und 235,43.

2. Aus seiner Analyse des Kaliumthoriumsulfats berechnet man auf Grund des Verhältnisses $K_2SO_4 : ThO_2$ (0,265 : 0,3435) das Atomgewicht 236,4 (Meyer und Seubert — H = 1), bezw. 236,99 Nilson), 236,284 (Clarke — O = 16).

3. Durch Analyse des schwefelsauren Thorerdekaliums: Die Thorerde wurde aus der wäßrigen Lösung durch Ammoniak ausgefällt und im Filtrate das schwefelsaure Kalium bestimmt; die Schwefelsäure ist aus dem Verluste berechnet.

$$ThO_2 : 2SO_3 : 2K_2SO_4 = 0,265 : 0,156 : 0,3435.$$

Hieraus berechnen Meyer und Seubert Th = 239,39 (H = 1), Nilson 240,20.

Der Mittelwert dieser untereinander so abweichenden Zahlen ist nach Nilson = 238,04 (nach Becker 238, wenn O = 16 ist) und könnte, wie Berzelius selbst bemerkt, nur als ein annähernd richtiger Ausdruck für den gesuchten Wert angesehen werden.

J. J. Chydenius, Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter, Diss. Helsingfors 1861; im Auszuge übersetzt von C. Rammelsberg, Pg. A. 1863, **119**, S. 43; J. pr. **89**, S. 464; Meyer und Seubert, S. 127, 128, 174, 181; Ostwald, S. 104; Becker, S. 121; Clarke, S. 214—215; Nilson, Ber. 1882, **15**, 2, S. 2531—2532.

1. Aus dem Acetat, das durch Auflösen des Hydroxyds in Essigsäure, oder aus Chlorthorium und Essigsäure erhalten und bei 100° getrocknet war. Aus $ThO_2 : 4C_2 = 56,76 : 20,095\,\%$ berechnen Meyer und Seubert Th = 238,6 (H = 1).

In einem weiteren Versuch wurde nur der Gehalt an ThO_2 ermittelt.

$Th(C_2H_3O_2)_4 : ThO_2 = 100 : 56,89\,\%$, woraus Th = 236,69 (Meyer und Seubert — H = 1); bezw. 236,735 ± 0,805 (Clarke) und 236,64 (Becker — O = 16).

2. Das bei 100° getrocknete Oxalat wurde geglüht. $Th(C_2O_4)_2 + 2H_2O : ThO_2 = 100 : 59,395\,\%$, demnach Th = 230,73 (Meyer und Seubert — H = 1); 230,804 ± 0,493 (Clarke — O = 16).

3. Durch Auflösen von Thorhydroxyd in Ameisensäure wurde das Formiat erhalten, welches bei 100° getrocknet analysiert — $ThO_2 : C_4 = 64,78 : 11,20\,\%$ — Th = 245,1 (Meyer und Seubert — H = 1) ergab.

In zwei Versuchen wurde nur der Gehalt an ThO_2 ermittelt, derselbe betrug 65,08 % und 64,73 %, woraus Th = 241,1 (Meyer und Seubert — H = 1), bezw. 240,586 ± 0,877 (Clarke — O = 16).

Die Bestimmungen des Kohlenstoffes im Salz ergab 11,31 %, mithin Th = 243,9 (Meyer und Seubert — H = 1).

4. Aus dem Verhältnis von Säure und Basis: Schwefelsäure 40, ThO_2 1) 67,75, 2) 68,03 berechnete sich Th = 239,2 (Meyer und Seubert — H = 1); Clarke (O = 16) 236,584 ± 0,803.

5. In dem Thorerdekaliumsulfat, $Th(SO_4)_2 \cdot 2K_2SO_4 = 2H_2O$ wurden 33,43 % ThO_2 gefunden, woraus folgt Th = 241,0 (Meyer und Seubert — H = 1).

Als Mittel von Berzelius', Berlins und seinen Analysen berechnet Chydenius Th = 59,16 (Thorerde = ThO, O = 8), also nach der gegenwärtigen Formulierung (ThO_2, O = 16) Th = 236,64.

M. Delafontaine, Arch. sc. ph. et nat. 1863, **18**, p. 343; L. A. **131**, S. 100; Z. alyt. **3**, S. 526; Meyer und Seubert, S. 140, 160, 161; Ostwald, S. 105; Becker, S. 121; Clarke, S. 215—216; Nilson, 1882, **15**, 2, S. 2532.

1. Das wasserhaltige gefällte Salz wurde bei 100° getrocknet, gewogen, das Wasser bei 400—500° verjagt, wieder gewogen und durch Glühen die Erde erhalten. In den Versuchen ergaben 3,735 wasserhaltiges Sulfat nach dem Entwässern 3,152 und geglüht 1,961, woraus sich Th = 231,64 (Ostwald — H = 1) berechnet.

Aus dem Verhältnis des wasserhaltigen Salzes zur Thorerde berechnen **Meyer** und **Seubert** Th = 234,1, aus dem Verhältnis des wasserfreien Sulfats zur Erde Th = 231,06 (H = 1).

2. In einer anderen Versuchsreihe fällte **Delafontaine** die Thorerde durch Ammonoxalat aus und bestimmte im Filtrat die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. In drei Versuchen gaben 3,1145 wasserhaltiges Sulfat 0,9966 SO_3, woraus Th = 226,7 folgt (**Meyer** und **Seubert** — H = 1). Da **Delafontaine** nicht angegeben hat, welche Atomgewichte von Ba und S angenommen wurden, so lassen sich seine Zahlen nicht genau berechnen, sie geben nach **Ostwald** etwa Th = 231,42 (H = 1), **Clarke** hingegen 227,555 ± 2,725 (O = 16).

3. Das Verhältnis des wasserärmeren (Tetrahydrat) Sulfats zur Thorerde wurde nochmals in elf Versuchen festgestellt. 5,422 Sulfat ergaben 2,8615 ThO_2, woraus folgt Th = 236,9 (**Meyer** und **Seubert** — H = 1).

Das bei niederer Temperatur kristallisierte wasserreichere Salz (+ $9H_2O$) ergab in drei Versuchen (2,412 : 1,770) Th = 232,2 und 222,9. Aus diesen 14 Versuchen berechnete **Clarke** (O = 16) das Mittel zu 234,025 ± 0,363.

Endlich wurde in einem weiteren Versuche nur die aus dem wasserreicheren Salze sich ergebende Thorerde bestimmt.

$Th(SO_4)_2 + 9H_2O : ThO_2 = 0,885 : 0,399$, mithin Th = 231,9 (**Meyer** und **Seubert** — H = 1); **Clarke** (O = 16) Th = 231,637 ± 0,256.

R. **Hermann**, J. pr. 1864, **93**, S. 114; **Meyer** und **Seubert**, S. 161 = **Ostwald**, S. 105; **Clarke**, S. 216—217; **Nilson**, Ber. 1882, **15**, 2, S. 2532.

Das in der Kochhitze gefällte Thoriumsulfat (Tetrahydrat) enthielt 52,87 ThO_2, 32,11 SO_3 und 15,02 H_2O, woraus bei Berücksichtigung $2SO_3 : ThO_2$ folgt Th = 231,64 (**Ostwald**), bezw. 231,1 (**Meyer** und **Seubert** — H = 1), 231,03 (**Clarke** — O = 16), 231,45 (**Nilson**); bei Berücksichtigung der Formel

$$9H_2O + 4SO_3 : 2ThO_2$$

dagegen Th = 233,33 (**Nilson**).

P. T. **Cleve**, Sv. K. Vet. Hdl. 1874, **2**, Nr. 6; Bull. chim. 1874, (2) **21**, p. 116; J. 1874, S. 261; **Meyer** und **Seubert**, S. 125, 161; **Ostwald**, S. 100; **Becker**, S. 122—123; **Clarke**, S. 217—218; **Nilson**, Ber. 1882, **15**, 2, S. 2532—2533.

1. Durch Glühen des wasserfreien Thoriumsulfalts berechnete Cleve den Gehalt der Thorerde zu 62,423% (Mittel von sechs Versuchen; Max. 62,477, Min. 62,357), woraus Th = 233,96 (Max. 234,22, Min. 233,58) nach Nilson, hingegen nach Meyer und Seubert 233,8 folgt. Ostwald gibt die Zahl 234,00 (H = 1), während Clarke (O = 16) 233,380 ± 0,123.

2. Bei einem anderen Versuche verbrannte Cleve in einem Platinschiffchen das Oxalat $Th_2C_2O_4 + 2H_2O$ mittels Sauerstoff, nahm die gebildete und getrocknete Kohlensäure in Kalilauge auf, deren Gewichtsvermehrung bestimmt wurde und wog endlich auch die nach der Verbrennung im Schiffchen rückständige Thorerde. Man erhielt auf diese Weise als Mittel von vier Versuchen 59,44% ThO_2 (Max. 59,49, Min. 59,32) und 39,34% CO_2 (Max. 39,42, Min. 39,24). Aus dieser Reihe berechnet sich Th = 233,80 (Max. 234,40, Min. 233,04); Ostwald, Meyer und Seubert 234,00 (H = 1); Clarke 233,357 ± 0,104 (O = 16).

L. F. Nilson, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1882, Nr. 7; Ber. 1882, **15**, 2, S. 2527; Meyer und Seubert, S. 203—204; Ostwald, S. 105.

Im Gegensatz zu den früheren Atomgewichtsbestimmungen führten die Untersuchungen Nilsons zu einer kleineren Zahl.

1. Durch fraktioniertes Kristallisieren der Sulfate (s. Bd. I, S. 319) war dafür gesorgt, das Material, wenn es nicht homogen war, in verschiedene Anteile zu zerlegen; die Atomgewichte derselben fanden sich gleich, es war somit die Einheitlichkeit gesichert. Die Versuche bestanden einerseits in der Wasserbestimmung des kristallisierten Sulfats $Th(SO_4)_2 + 9H_2O$, andererseits in der Bestimmung des Thorerdegehaltes im wasserfreien Sulfat. Sechs Versuche gaben auf 14,4785 g kristallisiertes Salz 3,9923 Wasser, woraus Th = 233,40 (Ostwald) folgt; aus $ThO_2 : 9H_2O = 6{,}5283 : 3{,}9923$ berechnen Meyer und Seubert 232,39 (H = 1), Nilson 232,43 (O = 16, S = 32).

2. Das Sulfat wurde bei gelinder Hitze entwässert und darauf bei bis zur Weißglut gesteigerter Temperatur in ThO_2 umgewandelt, der hierbei stattfindende Gewichtsverlust als SO_3 berechnet.

$$Th(SO_4)_2 + 9H_2O : Th(SO_4)_2 : ThO_2 = 14{,}4785 : 10{,}4862 : 6{,}5283,$$

$$ThO_2 : 2SO_3 + 9H_2O : 2SO_3 = 6{,}5283 : 7{,}9502 : 3{,}9579.$$

Aus dem Verhältnis des wasserhaltigen Salzes zur Thorerde folgt Th = 231,96.

Aus dem Verhältnis des entwässerten Sulfats zur Thorerde

berechnet sich Th = 231,53 (Mittel aus sechs Bestimmungen) — Meyer und Seubert (H = 1).

3. Das aus der Mutterlauge der letzten Sulfatfällung erhaltene Salz (+ $8H_2O$) war sehr hygroskopisch und wurde daher im entwässerten Zustande zur Analyse verwendet. 6,8043 $Th(SO_4)_2$ ergaben 4,2389 ThO_2; das Mittel aus vier Berechnungen ist Th = 231,968, sehr nahe übereinstimmend mit dem Ergebnis der ersten (1) Berechnung, welches daher den Vorzug zu verdienen scheint (Meyer und Seubert — H = 1).

Aus zehn Versuchen, bei denen 17,2905 wasserfreies Sulfat 10,7672 ThO_2 ergaben, berechnet Ostwald Th = 232,30 (H = 1). Nach Nilson wird man Th = 232,8 setzen.

G. Krüss und L. F. Nilson, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1887, Nr. 5; Ber. 1887, **20**, 1, S. 1665.

Bei allen Versuchen konnte immer nur das Sulfat mit $8H_2O$ erhalten werden, weshalb dieses in entwässertem Zustande für eine Atomgewichtsbestimmung verwendet wurde. Nach fünfmaliger Behandlung des Sulfats mit Eiswasser war das Äquivalent des Thoriums konstant und ebensogroß erhalten worden, wie dasjenige, welches bei der Analyse des früher (1882) aus dem Arendalthorit dargestellten und nach einer etwas verschiedenen Methode (Bd. I, S. 321) gereinigten Thoriumsulfats gefunden wurde (s. oben Nilson 1882).

Der früheren Berechnung lag das Verhältnis O = 16 zugrunde, in dieser Arbeit wurden die Meyer-Seubertschen Atomgewichtszahlen für O = 15,96 benutzt, ferner die Reduktion der scheinbaren Gewichte auf den luftleeren Raum vorgenommen.

Scheinbares Gewicht:

$Th(SO_4)_2 : ThO_2$ = 11,8914 : 7,4080,
Th : O = 14,53565 : 1 (Max. 14,53215, Min. 14,53856),
Th : H = 231,989 : 1 (Max. 231,933, Min. 232,036),

Wirkliches Gewicht:

$Th(SO_4)_2 : ThO_2$ = 11,8931 : 7,4078,
Th : O = 14,52813 : 1.
Th : H = 231,869 : 1 (Max. 231,813, Min. 231,916),

Die Zahl 231,869 ist kleiner als das Minimum 231,933, welches bei Berechnung mit scheinbaren Gewichten erhalten wurde, es ist deshalb die Reduktion der Gewichte auf den luft-

leeren Raum als eine notwendige Korrektion zu betrachten. Bei dieser Berechnung wurde für das spezifische Gewicht der reinen Thorerde 10,220[1] und des wasserfreien Sulfats 4,2252 angenommen.

B. Brauner, Proc. Lond. 1897/1898, **14**, p. 68; C. C. 1898, **1**, S. 918; Trans. of the Chem. Soc. 1898, **73**, p. 985; Ch. N. 1898, **77**, p. 160.

Mit Hilfe der partiellen Löslichkeit der Oxalate in Mineralsäure und durch Kristallisieren des Ammondoppeloxalats (Bd. I, S. 305 und 448) hatte Brauner mit großer Sorgfalt Thorerde von hohem Reinheitsgrade hergestellt. Durch Titration des Oxalats mit Kaliumpermanganat (S. 209) und Verglühen desselben erhielt er (aus 8 Versuchen und dem Verhältnis $ThO_2 : H_2C_2O_4$) für Th = 232,43 (O = 16). Max. = 232,50, Min. = 232,31.

G. Urbain, An. Chim. 1900, (7), **19**, p. 225.

Ein durch Kristallisieren der Acetylacetonverbindung dargestelltes Thoriumpräparat ergab durch Analyse des Sulfatoktohydrats (1,0579 g Hydrat hinterließen beim Glühen 0,4921 Oxyd) ein Atomgewicht 232,40. Aus dem Wassergehalt (25,64 %) berechnete es sich nur zu 231,15. Drei Versuche des Anhydrids (2,7181 Sulfat = 1,6898 Oxyd) ergaben Th = 233,54 als Mittelwert (O = 16).

B. Brauner, Proc. Chem. Soc. 1901, **17**, p. 67—68; C. C. 1901, **1**, S. 1036 bis 1037.

Brauner wandte die beim Studium des Salzes $Th(C_2O_4 . NH_4)_4 + 7H_2O$ (s. Bd. I, S. 449) erhaltenen Resultate auf die Fraktionierung der Handelsthorverbindungen an. Er erhielt so eine Reihe positiver Fraktionen Th α und eine Reihe negativer Th β, deren Atomgewichte er bestimmte. Für Th α fand er nach der Oxalatmethode 233,5, nach der Sulfatmethode 233,3—233,7. Für Th β ergab sich der Wert 232,5, der bei weiterer Reinigung auf 232—231,9 und endlich auf 220,0 sank. Zugleich sank auch D. von 10,2—9,6. Versuche, das Atomgewicht nach der Oxalatmethode zu bestimmen, lieferten bei Th β anormale Resultate infolge der leichten Bildung basischer Salze, welche Eigenschaft den gewöhnlichen Thoriumsalzen nicht zukommt. Eine Reihe Analysen nach der Oxalatmethode ergab R = 236,3, die Analyse des aus wäßriger Lösung mit Alkohol gefällten Sulfats R = 280,7, während mit gewöhnlichem Thoriumsulfat unter gleichen Bedingungen R = 234,6 gefunden wurde.

[1] Ber. **15**, S. 2536.

Charles Baskerville, J. Am. Ch. Soc. 1901, **23**, p. 761—777; Zeitschr. f. phys. Chem. 1901, **41**, S. 378.

Nach der Citrattrennungsmethode (s. Bd. I, S. 61) erhielt Baskerville Fraktionen, deren Atomgewichte verschieden waren. Die unlöslichen Citrate enthielten ein Thorium, dessen Atomgewicht zwischen 222 und 223,3 variierte. Die Analyse des Thoriumtetrachlorids lieferte diese Werte (O = 16, Cl = 35,45). Der Begleiter des Thoriums, das Carolinium soll ein Atomgewicht zwischen 260 und 280 besitzen. Es sind dies also Resultate, die die Braunerschen ergänzen.

Bietz, L. A. 1903, **331**, S. 350.

Nach der Acetylacetanatmethode wurde Th = 232,65—232,68 gefunden, s. S. 205.

Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Thoriums von Nilson.

Um das Äquivalent des von ihm entdeckten Elementes kennen zu lernen, führte Berzelius 1829 einige Versuche aus. Der Mittelwert der untereinander sehr abweichenden Zahlen ist = 238,04 und konnte, wie Berzelius selbst bemerkt, nur als ein annähernd richtiger Ausdruck für den gesuchten Wert angesehen werden.

Eine noch geringere Übereinstimmung zeigen untereinander die Werte, welche Chydenius 1861 sowohl aus eigenen als verschiedenen Analysen anderer Chemiker (Berzelius, Berlin) berechnete; da die Analysen indessen nicht zu dem Zwecke besonders ausgeführt wurden, ist es ganz natürlich, daß dieses au[illegible] der Fall werden mußte.

Einige Jahre später suchte Delafontaine diese Frage [illegible] lösen. Die Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat schließ[illegible] wie bekannt (S. 194), bedeutende Fehlerquellen ein und ist a[illegible] allerwenigsten geeignet, Atomgewichtsbestimungen zugrunde geleg[illegible] zu werden. Die von Delafontaine erhaltenen Werte weiche[illegible] voneinander allzuviel ab, daß der daraus berechnete Mittelwe[illegible] als zuverlässig angesehen werden könnte.

Ferner hat Hermann eine Analyse des in der Kochhitz[illegible] gefällten Thoriumsulfats veröffentlicht, worin er 52,87 ThO_2, 32,1[illegible] SO_3 und 15,02 H_2O fand. Das Verhältnis $2SO_3 : ThO_2$ gib[illegible] Th = 231,45, aber $9H_2O + 4SO_3 : 2ThO_2$ dagegen = 238,35; de[illegible] verschiedenen Berechnungsarten nach erhält man also Zahlen[illegible]

welche voneinander so bedeutend abweichen, daß man auf diese Analyse, so wie sie vorliegt, für den fraglichen Zweck keine Rücksicht nehmen kann.

In einer Abhandlung, worin er verschiedene Thoriumverbindungen beschrieb, teilte Cleve 1874 zwei Versuchsreihen mit, in der Absicht angestellt, die Frage über den wahren Wert des Atomgewichtes des Thoriums zu entscheiden. Aus demselben berechnet er Th = 233,80 und 233,97, oder abgerundet = 234.

Aus diesem Überblick älterer Versuche zur Bestimmung des Äquivalents von Thorium dürfte man ersehen, daß nur die zuletzt angeführten, besonders auf Grund der trefflichen Übereinstimmung des Resultats der beiden Versuchsreihen, als befriedigend angesehen werden können; alle übrigen weichen nämlich in dieser Hinsicht allzuviel voneinander ab, um Vertrauen zu verdienen. Dennoch hat Clarke es der Mühe für wert gehalten, den Mittelwert aller Bestimmungen bis auf Cleve zu berechnen und fand Th = 233,951 (O = 16) $\pm$ 0,0725.

Cleves Versuche sind auch ohne Zweifel mit einem Material vorzüglicher Reinheit ausgeführt, aber bei derselben, wie bei allen früheren ist leider die Hygroskopizität der gewogenen Substanz, besonders die der Thorerde nicht gehörig berücksichtigt worden, und doch übt dieselbe einen so bedeutenden Einfluß auf die Wägung aus, daß der Unterschied zwischen den Resultaten seiner Bestimmungen und der Nilsonschen möglicherweise darauf ganz und gar beruhen kann. Eine ganz minimale Steigerung des Gewichtes der Thorerde ist nämlich bei den gewogenen Quantitäten davon hinreichend, um das Atomgewicht von 232,4 bis auf 234 zu erhöhen, wie man sich durch einfache Rechnung überzeugen kann. — Die treffliche Übereinstimmung andererseits, welche Cleves beide Versuchsreihen untereinander zeigen, dürfte bei näherer Erwägung mehr scheinbar als wirklich sein. Legt man nämlich bei der Berechnung des Atomgewichtes aus der Analyse des Oxalats das Verhältnis $2H_2O + 2C_2O_3 : ThO_2$ zugrunde, so fällt der Wert derselben zu 231,78 herab, und da derselbe weit geringer ist als die Zahl, die sich sowohl aus dem Verhältnis $4CO_2 : ThO_2$ (233,97) als auch aus der Analyse des Sulfats (233,80) berechnet, so folgt daraus, daß die Analyse des Oxalats bei der befolgten Methode mit konstanten Fehlern behaftet sein muß. Es dürfte nicht schwierig sein, einige Gründe dafür zu entdecken (s. S. 203).

In bezug auf die Verschiedenheit des Resultates von Cleves Analysen des Sulfats und des Nilsonschen, so dürfte dieselbe andererseits, wie schon oben gesagt, durch den Einfluß sich erklären lassen, welche die Hygroskopizität der Thorerde (und des Sulfats) auf die Wägung ausübt, ein Einfluß der zur Zeit der Cleveschen Untersuchung noch von niemand beobachtet war.

Schließlich verdient wohl auch besonders hervorgehoben zu werden, daß es eben durch die zur Darstellung des Thoriumsulfats benutzte Methode entschieden ist, daß das Salz, welches den Nilsonschen Bestimmungen zugrunde lag, ein wirklich homogenes Produkt und also reines Thoriumsulfat war. Beweise, die man in den Arbeiten der anderen Experimentatoren vergebens sucht, betreffend die Verbindungen, aus deren Analyse sie das Äquivalent des Thoriums zu bestimmen suchten.

Aus den mitgeteilten Bemerkungen, die jede Bestimmung des fraglichen Wertes treffen, welche vor dem Erscheinen der Nilsonschen Arbeit ausgeführt wurde, ist es völlig dargetan, daß diese Bestimmungen insgesamt mit Fehlern behaftet sind, welche bei den Nilsonschen Versuchen aufs sorgfältigste vermieden wurden. Das Resultat der Nilsonschen Bestimmungen muß um so mehr als der möglichst korrekte Ausdruck für das Äquivalent, bezw. Atomgewicht des Thoriums angesehen werden, als eine Neubestimmung, die in Gemeinschaft mit Krüss ausgeführt wurde, voll und ganz diesen Wert bestätigt hat. Nachdem auch Brauner und Urbain Th = 232,4 fanden, muß man den von der deutschen Atomgewichtskommission akzeptierten abgerundeten Wert Th = 232,5 (O = 16), bezw. 230,8 (H = 1) als das wahre Atomgewicht des Thoriums betrachten.

Bezüglich der in neuester Zeit in Frage gezogenen Einheitlichkeit des Thoriums (Brauner, Baskerville) müssen weitere Untersuchungen abgewartet werden.

In den Tabellen der Atomgewichte ist das Atomgewicht des Thoriums wie folgt genannt:

Amerika	H = 1,	O = 16,	Richards O = 16,	Deutschland O = 16,	H = 1
1898 [1]	230,87	232,63	233,0	232,0	—
1900 [1]	230,8	232,6	233,0	232,5	—
1901 [1]	230,8?	232,6?	233,0	232,5	230,8

[1] Clarke, Lit. s. Neodym.

V. Das Atomgewicht des Zirkoniums.

Zr = 90,6 (O = 16); 89,9 (H = 1).

J. J. Berzelius, K. Vet. Ak. Hdl. 1824, p. 306; Pg. A. 1825, **4**, S. 126; das. **8**, S. 186; Berzelius' Lehrb. **3**, S. 1224; Meyer und Seubert, S. 159, Ostwald, S. 114—115; Becker, S. 136; Clarke, S. 212.

In einer Versuchsreihe wurde im neutralen Sulfat erst die Erde durch Ammoniak gefällt, dann die Säure durch Chlorbaryum. Sowohl Erde als Baryumsulfat wurden gewogen. In der zweiten Reihe wurde das Sulfat, zuletzt unter Zusatz von Ammoncarbonat, zur Weißglut bis zum konstanten Gewichte erhitzt; der Verlust wurde als SO_3 in Rechnung gestellt.

Beide Methoden gaben übereinstimmende Resultate. In sechs Versuchen, wovon einer auf nassem und fünf auf trocknem Wege angestellt wurden, fand man 75,74—75,96, im Mittel 75,85 Zirkonerde auf 100 Schwefelsäure, woraus Zr = 89,46 (Ostwald), bezw. 89,23 (Meyer und Seubert — H = 1) folgt, falls O = 16, Zr = 89,461 (Clarke); 89,6 (Becker — O = 16).

R. Hermann, J. pr. 1844, **31**, S. 77; L. A. **52**, S. 240; B. J. **25**, S. 147; Meyer und Seubert, S. 88—89; Ostwald, S. 115; Becker (Clarke), S. 212.

1. 100 Teile Zirkonchlorid, nach Wöhler durch Glühen eines Gemisches von ZrO_2 und Kohle im Chlorgas dargestellt, bestanden aus 38,50 Zr und 61,50 Cl, woraus Zr : H = 88,56 : 1 folgt (Meyer und Seubert).

2. 100 Teile Zirkonoxychlorid bestanden aus 62,456 ZrO_2 und 37,544 HCl, woraus sich Zr : H = 89,07 : 1 berechnet (Meyer und Seubert).

3. Während die vorigen Bestimmungen mit Zirkonerde ausgeführt wurden, die aus Zirkonen vom Ilmengebirge stammten, kam für diesen Versuch eine Zirkonerde zur Verwendung, die aus ceylonischen Hyazinthen dargestellt war. 100 Teile Zirkonoxychlorid ergaben 62,780 ZrO_2 und 37,222 % HCl, somit Zr : H = 90,76 : 1 (Meyer und Seubert). Das Mittel aus den drei Bestimmungen berechnet Clarke (O = 15,9633) zu 89,354.

Marignac, An. chim. 1860, (3) **60**, p. 270; J. 1860, S. 134; Meyer und Seubert, S. 181 und 190; Ostwald, S. 115; Becker, S. 136; Clarke, S. 212—213.

Marignac wählte zur Bestimmung des Atomgewichtes das

beständigere Kaliumzirkonfluorid. In vier Versuchen ergab die Analyse von 8,654 Substanz 3,746 ZrO_2 und 5,322 Kaliumsulfat.

Aus dem Verhältnis des Salzes zum Kaliumsulfat berechnet sich Zr = 90,31, aus der Zirkonerde und dem Kaliumsulfat Zr = 90,47.

Aus dem Zirkonerdegehalt des Salzes folgt Zr : H = 90,6 : 1 (Meyer und Seubert).

Die Berechnung stützt sich am besten auf das Verhältnis $ZrO_2 : K_2SO_4$, da das Atomgewicht des Fluors sonst eine Unsicherheit mit sich bringen würde; Ostwald nimmt den Wert Zr = 90,71 an. Als Mittel von den drei Bestimmungen berechnet Clarke Zr = 90,536 (O = 16), Becker 90,0.

Mats Weibull, Om zirkonium och dersföreningar, Acta universitatis Lundensis, 1881—1882, **18**, 2. p. 20—21.

Ein sorgfältig gereinigtes Zirkonpräparat ergab nach der Sulfatmethode ein Atomgewicht 89,53 (O = 16, S = 32,058).

Bei sieben Analysen erhielt man aus 8,2335 g Sulfat 3,5523 Zirkonoxyd.

Die Analyse des Seleniats ergab bei fünf Bestimmungen (3,6547 g Seleniat = 1,1904 Zirkonoxyd) Zr = 90,13 (O = 16, Se = 78,5).

Bailey, Ch. N. 1889, **60**, p. 6, 17, 32; C. C. 1889, **2**, S. 311.

Durch Analyse des reinen Sulfats — durch Glühen desselben — fand Bailey als Maximum 90,559, als Minimum 90,237 und Mittel Zr = 90,401 (H = 1).

Venable, J. Am. Ch. Soc. 1898, **20**, p. 119; C. C. 1898, **1**, S. 708.

Oxychlorid wurde aus starker Salzsäure kristallisiert und im HCl-Strome bei 100—150° getrocknet, wodurch kein Kristallwasser verloren ging. Durch Überführen des Oxychlorids $ZrOCl_2 + 3H_2O$ in Zirkonerde fand Venable in 10 Versuchen (26,64825 Oxychlorid = 14,11953 Oxyd = 52,986 %), Zr = 90,78 (O = 16, H = 1,008 und Cl = 35,45). Max. = 91,12; Min. = 90,61.

Kritik der Atomgewichtsbestimmungen des Zirkons.

Die Bestimmungen von Berzelius und Hermann, obgleich sie sich gegenseitig bestätigen, kommen nicht in Betracht. Zuverlässige Werte erhielt Marignac, als er Zr zu 90,6 berechnete, welche Zahl sich im wesentlichen mit den Resultaten Baileys und Venables deckt und heute allgemein als richtiges Atomgewicht anerkannt wird.

Als Durchschnitt der Resultate von Berzelius und Marignac erechnet Clarke Zr = 89,573 (O = 16), welcher Wert demjenigen leichkommt, den Weibull nach der Sulfatmethode erhielt. Die nalyse des Seleniats ergab wieder eine höhere Zahl (90,13), die ch den Bestimmungen der anderen Forscher nähert.

In den Tabellen der Atomgewichte ist das Atomgewicht des irkoniums wie folgt genannt:

Amerika	H = 1,	O = 16,	Richards O = 16,	Deutschland O = 16,	H = 1
1898 [1]	89,72	90,40	90,5	90,6	—
1900 [1]	89,7	90,4	90,5	90,7	—
1901 [1]	89,7	90,4	90,6	90,7	90,0

[1] Clarke, Lit. s. Neodym.

Vierzehnter Abschnitt.

Die Wertigkeit der seltenen Erdelemente.

1. Valenz der Cerit- und Ytteritelemente.

Es war lange Zeit schwierig, das Verhältnis der seltenen Erdmetalle zu den übrigen Elementen zu verstehen. Die seltenen Erdmetalle wurden im Gegensatze zu den übrigen Elementen gewissermaßen als Ausnahme betrachtet und fanden nur in den Elementen der Magnesiumgruppe einige Analogie.

Wie bekannt, hatte man anfangs allgemein angenommen, es seien die Gadolinit- und die Ceriterden unter die Monoxyde zu rechnen. Auf Grund der von ihm nachgewiesenen periodischen Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente von der Größe ihrer Atomgewichte schlug Mendelejeff[1] 1871 vor, die Atomgewichte von Cer, Didym, Yttrium und Erbium mit $\frac{3}{2}$ zu multiplizieren, wodurch die niedrigen Oxydationsstufen des Cers und Didyms und die einzigen Oxyde des Yttriums und Erbiums die Formel R_2O_3 bekommen, die höheren der beiden vorigen RO_2. Zur Bestätigung dieser Annahme führte er eine Bestimmung der spezifischen Wärme (0,05) des Cermetalles aus, welche mit dem neuen Atomgewicht (138) übereinstimmte. Da aber das Metall auf seine Reinheit nicht geprüft war, so ist die erhaltene Zahl rein illusorisch und er betrachtet sie selbst nur als eine vorläufig bestimmte. Was wieder Lanthan betrifft, so glaubt Mendelejeff annehmen zu dürfen, daß seine Erde nach der Formel LaO_2 zusammengesetzt ist.

Später haben Cleve[2] und Jolin[3] die Chemie der fraglichen

---

[1] Mendelejeff, L. A. 1871, Spbd. 8, S. 184—196; das. 1873, 16, S. 45—63; s. auch eine Erwiderung von Rammelsberg, Ber. 6, S. 84.

[2] Cleve, Bidrag till jordart metallernas Kemi in Bih. K. Vet. Fhdl. Ber. 1875, 8, S. 128—129; C. r. 1880, 91, S. 381—382.

[3] Jolin, Om Cerium och dess Foreningar, Bih. K. Vet. Hdl. 1874, 2, und im Auszuge Bull. chim. 21, p. 115, 196, 246, 344, 533.

Metalle einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Als Resultat derselben geht hervor, daß die Protoxyde sämtlicher genannter Elemente nach der Formel R_2O_3 zusammengesetzt sind, wodurch also die Ansicht Mendelejeffs mit Ausnahme von Lanthan bestätigt wurde. Es scheint, daß Mendelejeff es unentschieden gelassen, ob die Metalle als drei- oder sechswertig — $\bar{R}$ oder R_2 — zu betrachten sind; Cleve aber hat sich auf Grund der Zusammensetzung mehrerer Verbindungen der seltenen Erden für die Dreiwertigkeit ausgesprochen und findet nur wenige auf Hexavalenz deutende Daten[1], wie z. B. die Zusammensetzung des Didymchloraurats, Lanthan- und Ceracetats, Natriumdidymcarbonats und einzelner Kaliumsulfatdoppelsalze.

Während Cleve[2] früher annahm, daß Erbium und Yttrium zweiatomige Elemente sind, überzeugte er sich durch weitere Untersuchungen, daß diese Elemente wie Lanthan und Didym dreiwertig sind.[3]

Delafontaine[4] sprach sich gegen die von Cleve angenommene Dreiwertigkeit der Metalle Cer, Lanthan, Didym, Erbium und Yttrium aus, und zwar auf Grund der Isomorphie von Cadmium-, Didym- und Yttriumsulfat. Cer-, Lanthan- und Didymbromat kristallisieren in hexagonalen Prismen und zeigen mit den meisten Metallen der Magnesiumreihe, welche dem regulären System angehören, die nämliche Beziehung, die Marignac mehrmals bei denjenigen Verbindungen gefunden hat, welche erwiesenermaßen die gleiche Konstitution haben. Die Cerit- und Ytteriterden zählen ferner nach den Alkalien mit zu den stärksten Basen, sie vereinigen sich direkt mit Wasser, unter heftiger Wärmentwicklung mit Säuren und bilden leicht und gut kristallisierende kohlensaure Salze. Alle diese Beziehungen zeigen dagegen die Sesquioxyde nicht.

Bei dieser Ungleichheit, welche, die wahre Valenz der seltenen Erdmetalle betreffend, herrschte, unternahm Nilson eine Reihe von Untersuchungen, die der Aufklärung dieser Frage dienten.

[1] Cleve, a. a. O. S. 92.

[2] Cleve und Höglund, Bih. K. Vet. Hdl. 1873, 1, 3, Nr. 8; Ber. 1873, S. 1467.

[3] Cleve, Bull. chim. (2) 21, p. 344; J. 1874, 27, S. 260.

[4] Delafontaine, Arch. sc. ph. et nat. 1874, 51, p. 45; J. 1874, 27, S. 261.

In der ersten Arbeit über Selenite[1] sprach Nilson die Überzeugung aus, daß Beryllium als unbestreitbar zweiwertig, Cer, Lanthan, Didym, Yttrium und Erbium dagegen als entschieden vier- oder vielmehr, ganz wie beim Aluminium, mit zwei kombinierten Atomen sechswertig anzusehen wären.

Diese Ansicht wurde durch eine zweite Arbeit über die Zusammensetzung der Chloroplatinate der seltenen Erdmetalle bestätigt.[2]

Bis dahin liegen nur wenig experimentelle Beweise für die Dreiwertigkeit der sogenannten seltenen Erdmetalle vor. Es ist noch nicht gelungen, die Dampfdichte irgend einer ihrer Verbindungen zu messen; die Chloride, welche sich meist zu diesem Zwecke eignen, sind so schwer verdampfbar, daß mit den bis jetzt erfundenen Apparaten sich eine genügend schnelle Verflüchtigung nicht wird erreichen lassen; überhaupt sind von den Metallen der Cerit- und Gadolinitgruppe flüchtige Verbindungen nicht bekannt. Als einziger Beweis für die Formeln Ce_2O_3, La_2O_3 usw. sind die Bestimmungen der spezifischen Wärme von Cer, Lanthan und Didym anzusehen, welche bekanntlich 1876 von Hillebrand in Bunsens Laboratorium ausgeführt wurden[3]; diese Bestimmungen führten für alle drei Metalle auf ein Atomgewicht von etwa 140 und zur Annahme der Dreiwertigkeit.

Auch die von Nilson und Pettersson ausgeführten Untersuchungen über Molekularwärme und Molekularvolumina der seltenen Erden und deren Sulfate[4] sind in bezug auf die Frage nach der Formel der Oxyde von ganz besonderem Interesse und Gewicht. Hiernach gehören alle seltenen Erden mit Ausnahme von Ceroxyd, Thor- und Zirkonerde einer Gruppe von Sesquioxyden an.

Während der aus Cleves[5] Analysen des schwefelsauren Didymoxyds hypothetisch nach der Sättigungskapazität abgeleitete

---

[1] Nilson, Researches on the salts of selenious acid in Nova Acta reg. Soc. Scient. Upsala, Ser. III (1875); im Auszuge Bull. chim. **23**, p. 260, 353; Ber. 1875, **8**, S. 655—660.

[2] Nilson, Ber. 1876, **9**, 2, S. 1056—1061.

[3] Hillebrand, Pg. A. 1876, **158**, S. 71—87; s. auch Rammelsberg, Ber. **9**, S. 1580.

[4] Nilson und Pettersson, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1880, Nr. 6; Ber. 1880, **13**, 2, S. 1459—1465; Ch. N. 1881, **43**, p. 17—19.

[5] Cleve, K. Vet. Ak. Hdl. **2**, Nr. 6.

ozentische Sauerstoffgehalt des Didymoxyds 14,04 war, betrug illebrands Zahl 14,22.

Legt man dem Didymoxyd die Formel DiO bei, so ergibt :h aus Hillebrands Analyse für das Atomgewicht des Didyms r Wert 96,52 (O = 16) und für die Atomwärme desselben die ıhl 4,40, welche von der Atomwärme der übrigen Elemente erblich abweicht, so daß die Formel DiO völlig unzulässig erheint. Nimmt man dagegen für das Oxyd die Formel Di_2O_3 , so erhält das Didymatom den anderthalbfachen Wert obiger ıhl, nämlich 144,78 und seine Atomwärme wird dann 6,60, welche ıhl in befriedigender Weise mit dem Dulong-Petitschen Gesetz ereinstimmt.

Das Didymoxyd ist daher unzweifelhaft ein Sesquioxyd.

Aus denselben Gründen widersprechen die Formeln LaO und O den wahren Oxyden dieser Elemente und werden daher von ser Zeit ab allgemein als dreiwertige Grundstoffe mit den squioxyden Di_2O_3, L_2O_3 und Ce_2O_3 betrachtet.

Für die meisten Chemiker dürften diese Tatsachen vollnmen genügen, um jeden Zweifel an der Richtigkeit der jetzt t allgemein angenommenen Atomgewichte auszuschließen. Nur ı französischer Seite werden von Zeit zu Zeit (s. Delafontaine 74) Bedenken gegen die Dreiwertigkeit der in Rede stehenden talle geäußert, und zwar meist auf Grund kristallographischer tersuchungen.

Derartige Argumente sind in letzter Zeit besonders von yrouboff[1] ins Feld geführt worden. In einer sehr mühsamen 1 dankenswerten Arbeit hat dieser Forscher die Silicowolframate er Reihe von Metallen dargestellt und goniometrisch sowie isch genau untersucht. Unter anderem fand er ein Calciumz von der Formel $12WO_3 . SiO_2 . 2CaO + 27H_2O$, das rhomëdrisch kristallisiert. Löst man die Oxyde oder Carbonate von r, Lanthan und Didym in Kieselwolframsäure auf und läßt bei mperaturen über 30° verdampfen, so entstehen ebenfalls rhomëdrische Kristalle, deren Analyse eine dem Calciumsalze anage Formel ergab, unter der Voraussetzung, daß für das Atomwicht der Metalle die Zahl 93 in Anrechnung gebracht, dieselben so als zweiwertig betrachtet wurden. Auch das Thorium lieferte n analoges Salz, und Wyrouboff teilt die Resultate seiner essungen mit:

[1] Wyrouboff, Bull. fr. Min. 19, Nr. 7, p. 67.

$$12WO_3 . SiO_2 . 2CaO + 27H_2O \quad 1:2,6419$$
$$12WO_3 . SiO_2 . 2CeO + 27H_2O \quad 1:2,6820$$
$$12WO_3 . SiO_2 . 2LaO + 27H_2O \quad 1:2,6392$$
$$12WO_3 . SiO_2 . 2DiO + 27H_2O \quad 1:2,6660$$
$$12WO_3 . SiO_2 . 2ThO + 27H_2O \quad 1:2,6653.$$

Da diese Salze auch in ihrem Habitus schöne Übereinstimmung zeigen, nämlich überall nur die Basis {0001} und das Rhomboëder {1011} beobachtet wird, so hält sie Wyrouboff für isomorph und zieht daraus den Schluß, daß die Cermetalle und das Thorium zweiwertig sind.

Bezüglich der Cermetalle hätte Wyrouboff nicht die so überaus komplizierten Silicowolframate zu vergleichen brauchen; schon früher haben Cossa und Sella darauf hingewiesen, daß die normalen Molybdate und Wolframate der Cermetalle isomorph sind mit den entsprechenden Calcium-, Strontium, Baryum- und Bleiverbindungen, ja, Cossa hat sogar Mischkristalle von Didymmolybdat und Calcium- bezw. Bleimolybdat dargestellt.[1] Cossa schreibt deshalb auch $CeMoO_4$ und nicht $Ce_2(MoO_4)_3$.

In einer kritischen Besprechung sagt Muthmann (a. a. O.): „Es kann nicht auffallen, daß ein Kristallograph solche Vermutungen aufstellt, denn er hat naturgemäß das Bestreben, die Resultate seiner Untersuchungen auch theoretisch zu verwerten. Die Hypothese, isomorphe Verbindungen müßten analoge Zusammensetzung haben, wird von manchen Mineralogen als so sicher angesehen, daß Retgers sogar so weit geht, aus der Nichtisomorphie von Telluraten mit Sulfaten zu schließen, das Tellur gehöre gar nicht in die Schwefelgruppe. Nach Muthmann[2] ist dieser Schluß gänzlich hinfällig; denn es liegen genug Beispiele für die Nichtisomorphie von Verbindungen vor, die ganz analog zusammengesetzt sind. Muthmann glaubt, daß auch die Folgerungen von Cossa und Wyrouboff geradezu als falsch bezeichnet werden müssen, denn wir haben hier sehr komplizierte Säuren oder Metallsäuren, und in diesen Fällen kann man aus Isomorphieverhältnissen überhaupt keine Schlüsse auf die Wertigkeit ziehen, weil gerade da eine isomorphe Vertretung von zwei dreiwertigen durch drei zweiwertige Atome sehr leicht möglich ist.

[1] Vgl. hierüber die Ausführungen von Arzruni in Graham-Ottos Lehrb. d. Ch. **1**, 3, S. 96 und 103.

[2] Muthmann, Ber. 1898, **31**, S. 1830.

Die ganzen Argumentationen Wyrouboffs werden übrigens hinfällig durch eine Beobachtung von G. Bodmann [1], daß Neodymnitrat und Wismutnitrat Mischkristalle liefern. Da hätten wir dann eine Isomorphie, welche für die Trivalenz der Cermetalle sprechen würde, also das Gegenteil von dem beweist, was Wyrouboff auf ähnliche Weise fand. So wichtig und interessant des letzteren Arbeiten auch sind — seine Untersuchungen über Polymorphismus und Pseudosymmetrie gehören ja zum Besten, was in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Kristallographie publiziert worden ist —, so sind doch seine Schlüsse in bezug auf die Atomgewichte sicher nicht haltbar."

Muthmann und Baur [2] haben nun versucht, die Frage auf anderem Wege zu entscheiden, und zwar mit Hilfe der physikalisch-chemischen Methoden, welche von Ostwald und seinen Schülern ausgearbeitet worden sind.

Bekanntlich hat dieser Forscher in Gemeinschaft mit Walden und Bredig gefunden, daß Neutralsalze ein um so größeres Gefälle der äquivalenten Leitfähigkeit bei steigender Konzentration zeigen, je höher die Basizität der Säure und die Wertigkeit des Kations ist, und zwar gilt, wenigstens angenähert, die folgende Formel:

$$C . n_1 . n_2 = \mu_{32} - \mu_{1024},$$

wo C eine Konstante ist, die zwischen 9 und 11 schwankt.

Für einige reine Lanthansalze hat Baur [3] die Leitfähigkeit bei 25° bestimmt; es wurde zu diesen Versuchen gerade das Lanthan gewählt, weil es das am stärksten elektropositive der vier Metalle ist, und daher eine Hydrolyse seiner Salze nicht zu befürchten war. Dieselben reagierten auch völlig neutral.

Die mit großer Sorgfalt ausgeführten Versuche beweisen mit Sicherheit die Dreiwertigkeit des Lanthans und sind als wertvoller Beitrag zu der vorliegenden Frage zu betrachten.

Da wasserfreies Cerochlorid in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich ist, hat Muthmann (a. a. O.) diese Eigenschaften des Salzes benutzt, um nach der Methode der Siedepunktserhöhung das Molekulargewicht dieses Körpers zu bestimmen, aus dem sich

[1] G. Bodmann, Ber. 31, p. 1237.
[2] Muthmann und Baur, Ber. 1898, 31, S. 1833.
[3] Vgl. Muthmann, a. a. O.

dann direkt das Atomgewicht des Cers berechnen läßt. Bekanntlich erhält man das Molekulargewicht nach der Formel:

$$M = 100 . c . \frac{g}{G . \Delta} .$$

wo c die molekulare Siedepunktserhöhung bedeutet, welche bei indifferenten Körpern in Alkohol 11,5 ist. In diesem Falle, wo ein Salz von großer Dissoziationsfähigkeit vorliegt, hat man einen etwas größeren Wert für c zu verwenden; **Muthmann** hat die Zahl 13 in Anrechnung gebracht, welche sich aus **Beckmanns** Versuchen mit Jodcadmium, Chlorlithium und Kaliumacetat ableitet.[1]

Daß Cerchlorid in alkoholischer Lösung in der Tat dissoziiert ist, zeigte ein elektrolytischer Versuch: die Flüssigkeit leitete ziemlich gut und die Kathode überzog sich schon nach wenigen Minuten mit einem amorphen, durchscheinenden Körper, der nach qualitativen Versuchen ein Ceroalkoholat war.

Es ergab sich das Folgende:

	g Cerchlorid	g Alkohol	Δ	M
I.	1,0775	22,7	0,265°	233
II.	0,2625	24,3	0,061°	230

Die Formel $CeCl_3$ verlangt ein Molekulargewicht 246,5, $CeCl_2$ dagegen 164, obige Zahlen kommen also dem theoretischen Werte so nahe, daß jeder Zweifel ausgeschlossen sein dürfte.

Wyrouboff und **Verneuil**[2] jedoch betrachten diese Molekulargewichtsbestimmungen nicht für einwandsfrei, da **Muthmann** statt der üblichen Konstante für Alkohol 11,7 die Konstante 13 einführen mußte, um aus den gefundenen Siedepunktserhöhungen Werte berechnen zu können, welche mit dem verlangten Molekulargewicht 246,5 übereinstimmen.

Es ist aber auffallend, daß auch **Brauner**[3] durch Ermittlung des Molekulargewichtes von Praseodymchlorid nach der ebuliskopischen Methode die Formel $PrCl_3$ fand und **Matignon**[4] auf demselben Wege für Neodymchlorid $NdCl_3$, wodurch also wiederum die Dreiwertigkeit der Ceritmetalle bewiesen wäre.

---

[1] **Beckmann**, Zeitsch. f. physik. Chem. **6**, S. 453.
[2] **Wyrouboff** und **Verneuil**, Bull. chim. 1899, (3) **21**, p. 118.
[3] **Brauner**, Proc. Chem. Soc. 1901, p. 65.
[4] **Matignon**, C. r. 1901, **133**, p. 289.

Weitere Argumente für die Hauptform RX_3 der besser be-
nnten Elemente der seltenen Erden wurden von Brauner,
r sich unermüdlich mit der Frage der Stellung der seltenen
rden in periodischem Systeme beschäftigte, erbracht.[1]

Das Octohydrat des Praseodym- und Neodymsulfats bildet
it den entsprechenden Salzen anderer dreiwertiger seltener
rdelemente isomorphe Verbindungen.

Nach Mendelejeff besitzt das orangefarbene Sulfat des
eriums die Formel $Ce_2(SO_4)_3 . Ce_2(SO_4)_4 + 24 H_2O$, wie auch von
rauner[2] ausgeführte analytische und synthetische Versuche
stätigt haben.

Es wurde ferner von Brauner gezeigt, daß das Cersulfat
dem Mendelejeffschen Doppelsalz durch andere Sulfate der
ltenen Erden wie $La_2(SO_4)_3$, $Nd_2(SO_4)_3$ und $Pr_2(SO_4)_3$ vertreten
erden kann. Da aber die Sulfate des Cers und Lanthans er-
esenermaßen die Formel $R_2(SO_4)_3$ besitzen, so besitzen dieselben
ich die Sulfate von Praseodym und Neodym.

Auch der von Brauner gemachte Befund, daß die Zahlen,
elche die Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden in Normal-
hwefelsäure (Bd. I, S. 223 und 300), ferner auch die Löslich-
eit in einer Ammoniumoxalatlösung (Bd. I, S. 223 und 449)
rstellen, bei den dreiwertigen Erden von ein und derselben
rdnung sind, während die dem Thorium mit der Hauptform RX_4
tsprechende Löslichkeit Zahlen einer ganz anderen Ordnung
igt, dürfte ebenfalls als Beweis für die Form RX_3 angesehen
erden.

Brauner fand, daß nicht nur das hier unzweifelhaft drei-
ertige Cerium, wie 1890 Wyrouboff[3] nachwies, sondern auch
e übrigen seltenen Erdelemente, besonders La, Nd, Pr, Sm und
saure Sulfate von der gemeinschaftlichen Form $R_2(SO_4)_3 . 3 H_2SO_4$
lden. Während Brauner 1901[4] diese Untersuchung ausführte,
t bald darauf Matignon[5] die sauren Sulfate des Praseodyms
d Neodyms beschrieben. Auch dieses sind Gründe für die
nahme, daß die normale Form der bekannteren Elemente der
ltenen Erden RX_3 ist.

---

[1] **Brauner**, Z. an. 1902, **32**, S. 7.
[2] **Brauner**, Ch. N. 1895, p. 283.
[3] **Wyrouboff**, Bull. chim. (3) **2**, p. 275.
[4] **Brauner**, Proc. Chem. Soc. 1901, 21. März, p. 63—66.
[5] **Matignon**, C. r. **134**, p. 657.

Da man zur Fixierung bestimmter Wertigkeitsstufen von Metallen schon seit einiger Zeit die Acetylacetonverbindungen[1] benutzte, hatte sich Biltz[2] die Aufgabe gestellt, nachdem bereits Urbain Thoriumacetylaceton dargestellt hatte, diese Klasse von Körpern bei den seltenen Erden näher zu untersuchen. In einer sehr verdienstvollen Arbeit gibt dieser Forscher nicht nur die Darstellungsweisen der Acetylacetonate der Ceritelemente, des Thoriums und Zirkons, sondern ermittelt und kontrolliert auch die Wertigkeit dieser Elemente mit Hilfe der Siedemethode, da diese Verbindungen sich in organischen Lösungsmitteln lösen und die Fähigkeit besitzen, unzersetzt zu sieden.

Durch die von Biltz erzielten Resultate werden die bisherigen Annahmen der Dreiwertigkeit der bekannteren seltenen Erdelemente und die Vierwertigkeit des Thoriums und Zirkons wesentlich erhärtet.

---

[1] Über Acetylacetonate liegt bereits eine verhältnismäßig umfangreiche Literatur vor: Combes, C. r. 1887, **105**, p. 868; An. Chim. 1887, (6) **12**, p. 213; Bull. chim. 1888, **49**, p. 910; C. r. 1889, **108**, p. 405; das. 1894, **119**, p. 1222. — Fette, Dis., München 1894. — Urbain, Bull. chim. 1896, **15**, p. 347. — Urbain und Debierne, C. r. 1899, **129**, p. 302. — Gach, W. M. 1900, **21**, S. 98. — Werner, Ber. 1901, **34**, S. 2584. — Hantzsch und Desch, L. A. 1902, **323**, S. 23. — Dilthey, Ber. 1903, **36**, S. 923. — A. Rosenheim, V. Samter und J. David, Z. an. 1903, **35**, S. 452; Samter, Dis., Berlin 1901; Davidsohn, Dis., Berlin 1902 — bestätigen die Urbainsche Analyse des Thoriumacetylacetons. — Mandl, Z. an. 1903, **37**, S. 264. Im I. Bd. S. 366 (s. auch Bd. II, S. 202) finden sich die Acetylacetonate der seltenen Erden ausführlich beschrieben. Ergänzend soll hier die Darstellung des Zirkonacetylacetons nachgetragen werden, da dieselbe in einer späteren Arbeit von Biltz und Clinch (Z. an. 1904, **38**, S. 218) beschrieben wurde.

In eine kalte Lösung von 5 g Zirkonnitrat in 75 g Wasser werden portionsweise 15 g Acetylaceton in der Weise eingetragen, daß man ebenfalls portionsweise soviel 10%ige Sodalösung zufügt, wie zum Lösen des Acetylacetons erforderlich ist; es ist zu bemerken, daß die ersten Portionen Acetylaceton sich schon ohne weiteres lösen. Die Reaktion der Flüssigkeit muß stets schwach sauer bleiben. Nach beendetem Zusatz beginnt von selbst die Kristallisation. Man läßt einige Stunden stehen, saugt die nunmehr ziemlich großen Kristalle von hexagonalem Habitus ab und wäscht einige Male mit kaltem Wasser. Bei längerem Auswaschen wird infolge hydrolytisch abgespaltenen und kolloidal gelösten Zirkonhydroxydes die Waschflüssigkeit in auffälliger Weise schaumig. Ausbeute 4,5 g. Durch weiteres vorsichtiges Neutralisieren der Mutterlauge kann die Ausbeute meist noch etwas vergrößert werden, doch darf die Flüssigkeit unter keinen Umständen alkalisch werden, da man in diesem Falle stets amorphe Massen erhält.

[2] Biltz, L. A. 1904, **331**, S. 334—358; Z. an. 1904, **38**, S. 218—224.

Nachdem wir auch vom Scandium wissen, daß die anfangs n Nilson[1] angenommene Vierwertigkeit nicht zutrifft und die rmel RX_3, analog den anderen Erden geschrieben werden ıß[2], ferner Ytterbium[3] auch nach den neuesten Unter- chungen von Astrid Cleve[4] ein dreiwertiges Metall ist, so rfte heute wohl niemand an der Trivalenz der sogenannten tenen Erdmetalle mehr zweifeln.

2. Valenz des Thoriums und des Zirkoniums.[5]

Bei seiner Untersuchung der neuentdeckten Thorerde be- achtete wohl Berzelius ihre nahe Beziehung zur Zirkonerde — sagt ausdrücklich, „daß dieselbe der Zirkonerde am meisten icht"[6] — aber, obgleich man damals die letztere als Sesqui- yd betrachtete, legte er doch, wie es scheint, bloß der Einfach- it wegen, der Thorerde die Formel ThO bei, denn, sagt er, „da dem Doppelsalze von schwefelsaurer Thorerde und schwefel- ırem Kali beide Basen mit einer gleichen Quantität Schwefel- ıre verbunden sind, so ist einiger Grund, aber gewiß keine herheit vorhanden, daß die Erde ein Atom Radikal und ein om Sauerstoff enthält".[7] Ohne eingehende Begründung schlug ar Bergemann[8] vor, ihre Formel in Übereinstimmung mit r Zirkonerde zu Th_2O_3 abzuändern, die seit Alter gewöhnliche hreibweise machte sich aber wie vorher immer geltend.[9]

Erst nachdem Deville und Troost[10] durch die Dampfdichte- stimmung des Zirkoniumchlorids dargetan hatten, daß die Zirkon-

[1] Nilson, Ber. 1879, **12**, 1, S. 557.

[2] Cleve, Ber. 1879, **12**, 2, S. 2264; Nilson, Ber. 1880, **13**, 2, S. 1442.

[3] Ytterbium betrachtete Marignac als zweiwertig und schrieb die rmel der Erde YbO. Nilson (Ber. 1879, **12**, 1, S. 553) betrachtete auf ınd seiner Untersuchungen dieses Element als vierwertig und Sesqui- d bildend (s. auch Ber. 1880, **13**, 2, S. 1434.

[4] Cleve, Z. an. **32**, S. 131.

[5] Nach Nilson, Ber. 1883, **16**, 1, S. 153.

[6] Berzelius, K. Vet. Ak. Hdl. 1829, St. 2.

[7] Berzelius, Lehrb. d. Chem. 1856, **3**, S. 1224.

[8] Bergemann, Pg. A. 1852, **85**, S. 558.

[9] G. Rose (Pg. A. **107**, S. 602) hatte bereits auf die Isomorphie des kons (kieselsaure Zirkonerde), Zinnsteines und Rutil hingewiesen und raus die Zweiwertigkeit des Metalles abgeleitet. Scheerer (J. pr. 1864, S. 434—438) empfiehlt, bei Ableitung der Valenz den Isomorphismus ht zu berücksichtigen.

[10] Deville und Troost, C. r. 1857, **45**, p. 824.

erde als ZrO_2 aufgefaßt werden müßte, welche Zusammensetzungsart Marignac[1] etwas später durch seine chemische und kristallographische Untersuchung der Fluorzirkonate noch mehr befestigte, lenkte Rammelsberg[2] die Aufmerksamkeit der Gelehrten darauf, „daß die vielfache Analogie der Thorerde mit der Zirkonerde auch die Formel ThO_2 für jene zulässig mache," insbesondere weil „nach Zschau[3] der Orangit mit dem Zirkon isomorph und mit demselben zuweilen in paralleler Stellung verwachsen ist, warum der vielleicht ursprünglich wasserfreie Thorit oder Orangit analog dem Zirkon als $ThO_2.SiO_2$ zu bezeichnen sei." Nordenskiöld hat später gefunden, daß auch der stark UO_2-haltige Thorit mit Zirkon isomorph ist.[4]

Gleichzeitig untersuchte Nordenskiöld[5] Kristalle von Thorerde, die er durch Glühen derselben mit Borax in der Hitze eines Porzellanofens darstellte (s. Bd. I, S. 79), und fand dieselben nicht nur mit Zinnstein und Rutil, sondern auch mit der nach demselben Verfahren gewonnenen Zirkonerde isomorph.[6] Aus diesem Grunde sieht er sich zu der Bemerkung veranlaßt, „daß die Thorerde nicht als ThO oder Th_2O_3, sondern als ThO_2 aufzufassen wäre" (daselbst S. 135).

Chydenius[7], der in Gemeinschaft mit Nordenskiöld die Isomorphie der Thorerdekristalle mit den erwähnten Bioxyden dargetan hatte und außerdem hervorhob, daß „die große Ähnlichkeit der Erde mit den Oxyden RO_2, insbesondere mit ZrO_2 und TiO_2, für die Formel ThO_2 spricht," behält jedoch ihre alte Bezeichnung und zwar deshalb, „weil die Fluorverbindungen des Thoriums sowohl chemisch wie kristallographisch von denen des Zirkoniums verschieden sind," ferner „weil die Erde nicht als Säure aufzutreten vermag, was dagegen mit den Oxyden RO_2 immer der Fall ist" und endlich „weil die Formeln der meisten Thorium-

[1] Marignac, An. Chim. 1860, (3) **60**, p. 257.
[2] Rammelsberg, Handb. d. Mineralch. 1860, S. 546.
[3] Zschau, J. Am. Ch. Soc. (2) **26**, p. 359.
[4] Nordenskiöld, Geol. Fören Förhdl. 1876, **3**, Nr. 7.
[5] Nordenskiöld, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1860, p. 133.
[6] Nach einer geschichtlichen Übersicht L. F. Nilson, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1883, Nr. 1; Ber. 1883, **16**, 1, S. 153—163. Hillebrand lieferte später den Beweis für die Isomorphie der Thorerde und Urandioxyd — Z. an 1893, **3**, S. 249—251.
[7] Chydenius, Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter, Dis., Helsingfors 1861.

verbindungen einfacher werden, wenn die Erde gleich ThO_2 geschrieben wird." Für die Formel Th_2O_3 sprach dagegen nur eine einzige Verbindung, ein basisches Tartrat, dessen Formel einfacher würde, wenn man die Erde als Sesquioxyd auffaßte.

Im Jahre 1863 wies Delafontaine[1] nach, daß ein in der Siedehitze gefälltes Thoriumsulfat (Tetrahydrat) eben die Hälfte der Kristallwassermoleküle desjenigen Salzes enthält, daß bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert. Faßt man die Erde als ThO auf (eine Zusammensetzung, die niemals bewiesen wurde, denn die Bemerkung von Berzelius [siehe oben] hinsichtlich des Kaliumthoriumsulfats trifft ja auch für ThO_2 zu), so führt dies zu den wenig wahrscheinlichen Formeln: $4ThSO_4 + 9H_2O$ und $2ThSO_4 + 9H_2O$; betrachtet man wieder mit Nordenskiöld und Rammelsberg die Erde als Bioxyd, wird deren Bezeichnung viel einfacher: $2Th\,2SO_4 + 9H_2O$ und $Th\,2SO_4 + 9H_2O$. Gleichfalls sprechen für seine Ansicht die von Chydenius beschriebenen und, wie erwähnt, von ihm als Stütze für die Formulierung ThO irrtümlich angeführten Fluordoppelsalze, denn in denselben $2KFl.ThFl_4 + 4H_2O$ und $2(KFl.ThFl_4) + H_2O$ ist das Verhältnis der Fluormengen, welche mit Kalium und Thorium vereinigt sind, wie 1 : 2 und 1 : 4 gerade so wie in Marignacs Zirkonfluoriden. Sofern also die Formel ThO_2 besser für die zahlreichen Analogien der Erde mit der Zirkonerde Rechenschaft gibt, den Isomorphismus derselben mit dem Zirkon, dem Rutil und dem Zinnstein erklärt und in einfacherer Weise die beiden bestbekannten Verbindungen derselben zu formulieren gestattet, scheint ihm diese Formel den Vorzug zu verdienen.

In seinem bekannten periodischen Systeme der Elemente nimmt auch Mendelejeff[2] aus diesen Gründen und zufolge anderer Betrachtungen, die es zu weit führen würden, hier näher zu erwähnen, ein vierwertiges Thorium mit der Erde ThO_2 an.

Nach einer Untersuchung verschiedener Thoriumsalze fand auch Cleve[3] keinen Anlaß, auf die Formel Th_2O_3 weitere Rücksicht zu nehmen, aber die einfachere Bezeichnung folgender Verbindungen, wenn man dieselbe ThO_2 schreibt, gab ihm unzweideutige Zeugnisse für diese Zusammensetzung der Erde, nämlich: $ThFeCy_6 + 4H_2O$; $ThO_3H_3Rh + HgCy_2$; $ThOHRh_3(Rh = CNS) + 3HgCy_2\,12H_2O$; $Th4CHO_2 + 3H_2O$; $Th2SO_4 + 8$ und $9H_2O$;

[1] Delafontaine, Arch. sc. ph. et nat. 1863, **18**, p. 343; L. A. **131**, S. 100.
[2] Mendelejeff, Ber. 1870, **3**, S. 992; L. A. 1871, Supbd. **8**, S. 151.
[3] Cleve, Bih. K. Vet. Hdl. **2**, Nr. 6.

$3Na_2CO_3.Th2CO_3 + 12H_2O$.[1] — Die von anderen Autoren fü dieselbe Ansicht schon vorgebrachten Gründe scheinen ihm d gegen nicht sonderbar genügend, obgleich sie sich, wie oben e wähnt, auf unleugbare Analogien mit entschieden vierwertige Grundstoffen stützen konnten (vgl. oben Rammelsberg, Norden skiöld, Delafontaine). Wenn man nun auch nach dieser E klärung nicht darauf verweilen wollte, daß eine derartige Analog bei den von Cleve untersuchten, soeben genannten Salzen keine wegs zu finden ist, ohne daß dieselben sich ohne Schwierigke mit Berzelius' Formel ThO vereinigen lassen, welche, w Chydenius mit Recht hervorhebt, eben die möglichst einfach Formulierung der meisten Thoriumverbindungen gestattet, so bleil noch der Einwand übrig, daß unter den angeführten Verbindunge wenigstens eine kaum geeignet ist, dergleichen theoretische Schlüssen als Grundlage zu dienen; die Analyse des Pyr phosphats gibt nämlich, wenn man auf die Wasserbestimmu keine Rücksicht nimmt, den Gehalt an ThO_2 2,42—4,10 niedriger, an P_2O_5 dagegen 2,64—3,45 % höher als die b rechnete an.

Eine bemerkenswerte Analogie zeigt Thorium, wie Nilso fand, mit Zinn und Zirkonium in den Chloroplatinaten:

$$ThCl_4\ .PtCl_4 + 12H_2O,$$
$$SnCl_4\ .PtCl_4 + 12H_2O,$$
$$ZrOCl_2.PtCl_4 + 12H_2O,$$

eine Verbindungsform, die als typisch für die Grundstoffe a gesehen werden muß, welche Bioxyde geben, insofern die Radik der Monoxyde ohne Ausnahme normale Chloroplatinate von d Zusammensetzung $2RCl.PtCl_4$ und $RCl_2.PtCl_4$, und diejenig der Sesquioxyde dagegen regelmäßig (nur Be, Y und In weich von dieser Regel ab) $R_2Cl_6.2PtCl_4$ geben. Die Zusammensetzu dieser Chloroplatinate führt mithin eine auf einer wirklich Analogie mit Zinn und Zirkonium gegründete Stütze für Formel ThO_2 herbei, ganz wie vorher diejenige der Fluordopp salze und die Kristallform der Erde.

In einer von Nilson und Pettersson veröffentlichten Unt suchung[3] über die spezifische Wärme der seltenen Erden komm

[1] Cleve, Ber. 1870, 3, S. 992; L. A. 1871, Supbd. 8, S. 151.
[2] Nilson, Ber. 1876, 9, S. 1142; J. pr. (2) 15, S. 177.
[3] Nilson und Pettersson, Ber. 1880, 13, S. 1459.

endlich einige Tatsachen vor, die auch für die Formel ThO_2 der Erde sprechen. Ihre Molekularwärme stimmt nämlich sehr nahe mit derjenigen folgender Bioxyde überein:

	ThO_2	ZrO_2	$ZrO_2 . SiO_2$	CeO_2	TiO_2	SnO_2	MnO_2
Molekularwärme	14,47	13,13	13,22	15,04	13,07	14,00	13,83,

wird aber ganz vereinzelt = 7,24, wenn man ThO schreibt, denn die Molekularwärme sämtlicher Monoxyde fällt um etwa 10,0 oder darüber aus.[1] Ferner sind die Molekularvolumina von ThO_2 und CeO_2 beinahe gleich oder 25,89 und 25,45, wozu, wie Nilson später bemerkt hat[2], auch kommt, daß dasjenige von UO_2 gleich 26,79 ist, eine um so bemerkenswertere Tatsache, als das Uranbioxyd die Thorerde im Thorite vertreten zu können scheint (s. S. 34 und 105 Fußnote).

Auf Grund des Dulong-Petitschen Gesetzes folgt aus der Bestimmung der spezifischen Wärme des Thoriums die Vierwertigkeit des Metalles, denn die Atomwärme desselben (Th = 232,4) wird vollkommen normal = 6,4.

Ein anderes wichtiges Moment zur Bestimmung der Formel ist die Dampfdichte der flüchtigen Verbindungen. Troost[3] glaubte infolge von drei Dampfdichtebestimmungen des Thoriumchlorids das Metall als zweiwertig annehmen zu dürfen. Krüss und Nilson[4] wiederholten diese Bestimmungen und traten auf Grund ihrer Resultate für die Vierwertigkeit des Thoriums ein, indem sie die von Troost erhaltenen falschen Daten auf unreine Präparate, oder einen Sauerstoffgehalt der angewandten Stickstoffatmosphäre zurückführten.

In neuerer Zeit erheben Wyrouboff und Verneuil[5] trotz der einwandsfreien zahlenmäßigen Belege für die spezifische Wärme des Metalles hinsichtlich der Vierwertigkeit des Thoriums Bedenken und halten an der Zweiwertigkeit dieses Elementes fest. Da in der Tat die Bestimmungen der Dampfdichte des Thoriumchlorids von Krüss und Nilson[6] für Temperaturen zwischen

[1] Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. **1**, 1, S. 45.
[2] Nilson, Ber. **15**, S. 2520.
[3] Troost, C. r. 1885, **101**, p. 360—361; C. C. 1885, **16** (3), S. 741.
[4] Krüss und Nilson, Zeitsch. f. physikal. Chem. 1887, **1**, S. 301; Ber. 1887, **20**, 1, S. 1665.
[5] Wyrouboff und Verneuil, Bull. chim. 1899, (3) **21**, p. 118.
[6] Krüss und Nilson, Zeitsch. f. physikal. Chem. 1887, **1**, S. 301 Ber. 1887, **20**, 1, S. 1665.

1057° und 1400° die Zahlen 12,424—9,835 ergeben hatten, so könnte man, wenn auch nicht die Zweiwertigkeit, so doch die Dreiwertigkeit dieses Elementes hieraus ableiten. Für $ThCl_4$ berechnet sich die Dampfdichte 12,928. Krüss und Nilson erklären die bei höheren Temperaturen gefundenen niedrigeren Werte durch Dissoziation. Mit demselben Rechte könnte man den bei 1400° gefundenen Wert 9,835 für die Formel $ThCl_3$ geltend machen, für die sich die Dichte 9,6 berechnet, und die bei niedrigeren Temperaturen gefundenen höheren Werte durch Assoziation ($2 ThCl_3 = Th_2Cl_6$) erklären.[1]

Diese Ungewißheit veranlaßte Biltz, die sich bei der Untersuchung der Acetylacetonate bietende Möglichkeit einer Kontrolle dieses fundamentalen Wertes auszunutzen.

Die Molekulargewichtsbestimmungen von Thoriumacetylaceton (in organischen Lösungsmitteln) bestätigten dann auch in der Tat die Formel ThR_4 und somit die Vierwertigkeit des Thoriums. Ebenso gelang es Biltz[2] die Molekulargröße nach der Siedemethode zu bestimmen und die Vierwertigkeit des Zirkoniums von neuem zu bestätigen.

Es kann somit als entschieden angesehen werden, daß Thorium und Zirkonium unter die vierwertigen Grundstoffe mit ihrem Oxyde RO_2 zu rechnen sind.

3. Stellung der seltenen Erdmetalle im periodischen System von Mendelejeff.

Während man vor nicht zu langer Zeit den seltenen Erdmetallen keinen Platz im periodischen System anzuweisen vermochte und als Erklärung hierfür die unzureichende Kenntnis dieser Metalle ansah, können wir dieses auch heute nur auf Grund einer Abänderung des Systems.

Das Prinzip der neuen Anordnung, d. i. das Unterbringen einer größeren Anzahl von Elementen der seltenen Erden auf einer Stelle und in einer Gruppe des Systems ist analog der achten Gruppe, also durchaus nicht neu.

Schon in den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts hatte Mendelejeff eine Tafel des periodischen Systems ver-

[1] W. Biltz, L. A. 1903, **331**, S. 335.
[2] W. Biltz, Z. an. 1904, **40**, S. 221.

öffentlicht, auf welcher die damals bekannten Elemente der seltenen Erden eingeklammert und mit Fragezeichen versehen [La? Di? Er?] in der achten Gruppe und achten Reihe untergebracht waren.

Lothar Meyer[1] nimmt an, daß an den den Atomgewichten 88, 140, 176 und 230 entsprechenden Stellen der dritten Gruppe je drei Elemente, z. B. La 139, Di 140, Ce 141 stehen können.

In einer Abhandlung über den Isomorphismus[2] bringt Retgers eine Tafel des periodischen Systems, in welcher die Elemente La, Ce, Di, Sm, Er, Yb eine gemeinschaftliche Stelle in der dritten Gruppe einnehmen.

Hierauf sprach Brauner[3] die Ansicht aus, daß mehrere seltene Erdelemente, beginnend mit dem Cerium, auf einer Stelle des Systems in der vierten Gruppe untergebracht werden müssen.

Stelle[4] vergleicht auf Grund der paramagnetischen Eigenschaften der Elemente der seltenen Erden, welche ihr Maximum im Erbium erreichen, diese Elemente mit den Elementen der achten Gruppe, mit denen sie einige Charakteristika gemeinschaftlich haben und stellt sie in eine neue „interperiodische“ Gruppe. Über die Nummer oder Zahl dieser Gruppe im System und, was damit zusammenhängt, über die Valenz der Elemente dieser Gruppe findet sich nichts in dieser Arbeit erwähnt.

Biltz[5] spricht die Ansicht aus, daß die Elemente der seltenen Erden eine gemeinschaftliche Abteilung der dritten Gruppe einnehmen, also eine Ansicht, die identisch ist mit der im Jahre 1895 von Retgers ausgesprochenen, aber offenbar unabhängig von der letzteren entstanden war, da Biltz die Arbeit von Retgers nicht zitiert und jedenfalls keine Kenntnis von ihr zu jener Zeit hatte.

Von den soeben besprochenen Publikationen unterscheidet sich die neueste Braunersche[6] ausführliche Arbeit, der wir diese Darlegungen im Auszuge entnehmen, dadurch, daß die meisten

[1] Lothar Meyer, Moderne Theorien 1880, **1**, S. 138.
[2] Retgers, Zeitsch. f. physik. Chem. 1895, **16**, S. 650.
[3] Brauner, Verhdlg. d. Vereins Deutscher Naturf. und Ärzte 1899, **2**, S. 131—133.
[4] Stelle, Ch. N. 1901, **84**, p. 245.
[5] Biltz, Ber. 1902, **35**, S. 562.
[6] Brauner, Z. an. 1902, **32**, S. 2—30.

anderen Forscher die seltenen Erdelemente in die dritte Gruppe einreihen, während Brauner diese Elemente in eine Abteilung oder Zone der vierten Gruppe des periodischen Systems unterbringt.

Marc[1] stellt zwei Reihen (I. Yb, Hm, Er, Tb; II. Gd, Sm, Nd, Pr) von Elementen auf, die er ebenso wie Brauner in die vierte Gruppe versetzt.

Auch das von Benedicks[2] aufgestellte Schema schließt sich am nächsten demjenigen von Brauner an und enthält neun Vertikal- und neun Horizontalreihen, La, Ce ... Yb jedoch in der dritten Gruppe.

Es gehört nicht in den Rahmen dieses Buches, näher auf diese theoretischen Darlegungen einzugehen, da dieselben in ausführlicher Weise in der zuletzt zitierten Abhandlung Brauners sich befinden.

---

[1] Marc, Ber. **35**, S. 2387.

[2] Benedicks, Chemisch. Gesellschaft zu Stockholm, Sitzung vom 20. Nov. 1903; Chem. Ztg. 1903, Nr. 100, S. 1228. Z. an. 1904, **39**, S. 41; Chem. Ztg. Repert. 1904, Nr. 33, S. 115.

Fünfzehnter Abschnitt.

Die Spektralanalyse.

Einleitung.[1]

Das wichtigste Hilfsmittel des Chemikers zur Kontrolle seiner Arbeit ist die Bestimmung des Äquivalent oder Atomgewichtes. Aber dieses Kennzeichen ist äußerst trügerisch, da konstantes Atomgewicht noch lange kein Beweis für die Isolierung eines Elementes ist, ebensowenig wie die Ab- oder Zunahme derselben beim Fraktionieren die richtige Wirkungsart der Methode bestätigt.

Dieses war wohl die Ursache, daß man schon frühzeitig nach anderen Hilfsmitteln suchte und in erster Reihe seine Zuflucht zur Spektralanalyse nahm. Zunächst berücksichtigte man die Absorptionsspektren, die bekanntlich für eine Anzahl der seltenen Erden besonders charakteristisch sind. Aber auch dieses Auskunftsmittel versagt, da sich das Absorptionsspektrum als variabel erwiesen hat, je nach Konzentration und der Art des benutzten Salzes, besonders aber je nach der Art der fraktionierten Trennung der Erde.

Während daraus einige Chemiker den Schluß zogen, daß die Zahl der seltenen Erden außerordentlich groß sei, indem sie beinahe jede einzelne Absorptionslinie einem besonderen unbekannten Elemente zuschrieben, weisen andere darauf hin, daß wir auch bei anderen Körpern eine gewisse Veränderlichkeit der Absorptionsspektra finden und unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete noch viel zu beschränkt sind, um weitgehende Schlüsse zu rechtfertigen.

Außer der Analyse der Absorptionsspektra hat man dann natürlich auch diejenige der Emissionsspektra herangezogen, und

---

[1] Nach Kayser, Abhdl. d. K. Akad. d. W. Berlin, 1903.

namentlich Thalén war längere Zeit die Autorität, der vermeintliche neue Elemente zur Feststellung des Funkenspektrums übersandt wurden. Die Emission hat den Vorteil, auf alle, auch die farblosen Elemente anwendbar zu sein. Die Emissionsspektra sind, soviel bekannt, unveränderlich und werden nicht von der Säure des angewandten Salzes beeinflußt. Indessen auch diese alten Untersuchungen haben die Kenntnis der seltenen Erden nur wenig gefördert, die Thalén zugeschickten Substanzen waren zum großen Teil Gemische, und seine Messungen hatten nur geringen Wert.

Der einzige Weg, der nach Ansicht Kaysers zum Ziele führen kann, ist der, daß Chemie und Spektroskopie gemeinsam arbeiten, der Effekt der Fraktionierung spektroskopisch verfolgt und nach diesem Ergebnis das weitere Fraktionieren gerichtet wird. Wenn man dieses System für ganze Reihen nahestehender seltener Erden durchführt, so wird man sicher zu einem einwandsfreien Resultat über die Reinheit und chemische Einheitlichkeit der Endprodukte gelangen. Allerdings ist dieser Weg außerordentlich mühsam und zeitraubend, aber wieviel Arbeit ist nicht schon vergebens auf das Studium der seltenen Erden verwandt.

Rowland[1] begann diesen Weg einzuschlagen, wurde aber durch eine Kritik von Crookes[2] veranlaßt, seinen Plan wieder aufzugeben.[3] Das Richtige wäre, zuerst eine genaue Untersuchung der Elemente anzustellen, welche von den Chemikern anerkannt sind, und von da aus allmählich weiter zu gehen. In dieser Weise arbeitete seit einigen Jahren Demarçay, den ein früher Tod leider der Wissenschaft raubte.

Hierauf haben Exner und Haschek die Funken- und Bogenspektra der seltenen Erden mit Rowlandgitter photographiert und gemessen. In vielen Fällen ist ihnen das beste existierende Material zur Verfügung gestellt worden, in anderen haben sie käufliche Präparate benutzt. Letztere waren sehr verunreinigt und dürften die mühevollen Messungen ziemlich wertlos machen; auch ist Kayser der Meinung, daß Funkenspektra zur Untersuchung viel

[1] H. A. Rowland, The separation of the rare earths. Johns Hopkins' Univ. Circ. 1894, 13, Nr. 112, p. 73; Ch. N. 1894, 70, p. 68.

[2] W. Crookes, The separation of the rare earths, Ch. N. 1894, 70, p. 81—82.

[3] Priv. Mitt. an Kayser, Abhd. d. Akad. d. W. Berlin, 1903, S. 4.

eniger geeignet sind, als Bogenspektra, weil sie im allgemeinen eit mehr Linien zeigen, vor allem aber, weil sich immer mehr rausstellt, daß Funkenspektra sehr variabel sind und ganz von r Erzeugungsart der Funken abhängen. Man bringt also eine nbekannte hinein, die mit den Elementen nichts zu tun hat; lange derselbe Beobachter mit genau den gleichen Apparaten beitet, wird er im günstigsten Falle immer dasselbe Spektrum iden, bei einem anderen Beobachter wird derselbe Stoff andere inien zeigen, von welchen man nie weiß, woher sie stammen. inen Vorzug haben freilich die Funkenspektra, daß sie nämlich viel eniger Material benötigen; um das ganze Spektrum zweimal mit nem Rowlandgitter größter Art zu photographieren und jede inie bis auf etwa 0,02 Å.-E. zu bestimmen, braucht Kayser it dem Bogen etwa ein halbes Gramm des Sulfats, für Aufihme mit einem kleinen Gitter reicht auch der vierte Teil davon. as kann immer noch viel sein, wenn es sich um seltene Erden indelt, und für das Funkenspektrum genügt eine minimale enge; allein was nützt die Sparsamkeit, wenn man nicht einandsfreie Resultate erhält?

Kayser beabsichtigte, die Arbeit in der oben angedeuteten 'eise in Gemeinschaft mit Bettendorff für eine Reihe von lementen durchzuführen. Leider hat der Tod Bettendorffs esen Arbeiten ein Ziel gesetzt.

In neuester Zeit hat sich Eberhard, Potsdam, diese anernnenswerte Aufgabe gestellt und in sein Programm nicht nur e spektroskopische Untersuchung der reinsten seltenen Erden aufnommen, sondern er beabsichtigt auch in Verbindung mit vielen orschern dieses Gebietes die verschiedensten Fraktionen der verhiedenen Trennungsmethoden eingehend zu prüfen, um so über n Wirkungsgrad der einzelnen Trennungsverfahren ein endgülges Urteil fällen zu können.

Es sei darauf hingewiesen, daß auf spektralanalytischem 'ege der Beweis, ob eine seltene Erde wirklich homogen ist ler nicht, nicht in allen Fällen so leicht, wie vielleicht angemmen wird, zu erbringen ist. Bei allen qualitativen, wie uantitativen Untersuchungen der Absorptionsspektra von Erdlzlösungen entziehen sich die farblosen Bestandteile von selbst er direkten Beobachtung. Andererseits ist zu berücksichtigen, aß bei Untersuchung des Funkenspektrums eines Erdchloridemisches nicht stets die Linien aller einzelnen Bestandteile

sichtbar sind. Gemische, welche bis zu einigen Prozenten Ytterbinerde enthielten, lieferten nach Nilson in manchen Fällen gerade unter den Versuchsbedingungen, unter denen reine Ytterbiumverbindungen sichtbares Funkenspektrum gaben, keine Ytterbinlinien; dieses wurde schon früher von Nilson, Thalén und anderen beobachtet. So beschreibt L. F. Nilson in seiner Abhandlung über das Scandium[1] eine Erde, die aus 1,3 % Ytterbin und 98,7 % Scandin bestand, und sagt: „Da Herr Thalén, dieses nicht unbedeutenden Ytterbingehaltes ungeachtet, keine fremde Substanz bei der Spektraluntersuchung darin finden konnte, so scheint die Wage, um zwei Stoffe mit voneinander so weit entfernten Atomgewichten, wie Sc = 44 und Yb = 173, auf ihre Reinheit zu prüfen, ein weit empfindlicheres Instrument zu sein, als sogar das feinste Spektroskop.“[2]

Die Absorptions- wie die Emissionsspektralanalyse ist trotzdem sicherlich häufig ein wichtiges Hilfsmittel bei Untersuchung seltener Erden; diese Methoden, allein angewandt, reichen jedoch nicht aus, um stets alle Bestandteile eines Erdgemisches mit Sicherheit auch nur qualitativ erkennen zu können. Man kann hier, ebenso wie zur Feststellung der Homogenität einer seltenen Erde, nie die Methoden der Äquivalentbestimmung entbehren. Dieselben sind ein gleich wichtiges Hilfsmittel beim Studium der Erden wie die Spektralanalyse; ohne dieselbe gibt es zur Zeit keine Kontrolle über den Wert der einen oder anderen qualitativen Trennungsmethode der Erden.

I. Die Absorptionsspektren der seltenen Erden.

Auf keinem Gebiete chemischer Forschung dürfte die spektroskopische Untersuchungsmethode der Absorptionsspektren geeigneter erscheinen, als auf demjenigen der seltenen Erden. Die Salzlösungen von Neodym, Praseodym (Didym), Samarium, Europium, Erbium, Holmium (Dysprosium) und Thulium besitzen charakteristische Absorptionsspektren, die das Haupterkennungs-

[1] L. F. Nilson, Ber. 13, S. 1442.

[2] H. Kayser und G. Eberhard (priv. Mitt.) halten diese Erscheinung nur bei Funkenspektren für möglich, bei welchen die außerordentlich geringe Materialmenge verdampft. Im Bogenspektrum ist z. B. Skandium in so enorm kleinen Mengen nachweisbar, daß es im Rohmaterial (techn. Oxyde) leicht zu erkennen ist. Offenbar handelt es sich hier um einen Beobachtungsfehler.

mittel dieser Erden sind und besonders dann, wenn es gilt, in Gemischen farbloser Erden ihre Gegenwart zu konstatieren.

Die Zahl der Absorptionsbanden, welche die seltenen Erden besitzen, ist im Verhältnis zu den Linienspektren (Funken- und Bogenspektren) eine kleine, so daß man bei einiger Übung alle erkennen und mit einem Blick die relative Menge der Bestandteile eines beobachteten Gemisches annähernd bestimmen kann.

Andererseits kann die Methode von großer Empfindlichkeit sein, wenn man von besonderen Anordnungen Gebrauch macht, wie solche S. 305 beschrieben sind.

Es liegen daher in der spektroskopischen Literatur über die Absorptionsverhältnisse dieser Stoffe auch mehrere Untersuchungen vor, welche die Intensität und Lage der Spektralstreifen ihrer Salze, sei es in fester oder gelöster Form, behandeln, ohne daß jedoch dadurch die Frage auch mehr als vorläufig erledigt zu betrachten wäre. Es scheint dieses unter anderem auch dadurch begründet, daß über die Absorptionsspektren der seltenen Erden in ihrer Beziehung zu Änderungen der Konzentration der Lösungen bisher nur wenige genauere Untersuchungen vorliegen. Bekannt ist allerdings, daß die Absorptionsbanden bei verschiedener Konzentration von sehr verschiedener Intensität und Ausdehnung sind, daß einige derselben in dieser Hinsicht bei zunehmender Verdünnung schnell abnehmen, unter Umständen bis zu völligem Verschwinden, während andere dabei beinahe unverändert bleiben, sowie ferner, daß bei wachsender Konzentration der Lösungen bisweilen zwei oder mehrere nahe gelegene Banden in eine zusammenfließen. Aber gerade infolge dieser Umstände werden diejenigen Untersuchungen dieser Art, welche sich nur auf eine oder wenige Lösungen beziehen, nicht nur unvollständig, sondern sogar fehlerhaft, wie es z. B. in der Tat mit derjenigen von Krüss und Nilson[1] nach Ansicht Forslings[2] der Fall ist.

Dieses sind die Umstände gewesen, welche vor einigen Jahren Forsling die Wiederaufnahme dieser Fragen wünschenswert erscheinen ließen, und zwar in möglichst umfassender und systematischer Form. Zu diesem Zweck hat Forsling sein Augenmerk in erster Reihe darauf gerichtet, durch sukzessive Änderung der Konzentration der Salzlösungen unter Beibehaltung ein und der-

[1] Krüss und Nilson, Ber. 1887, **20**, S. 2134.
[2] Forslings, Bih. K. Vet. Hdl. 1903, **28**, Afd. II, Nr. 1, p. 1.

selben Dicke der Flüssigkeitsschicht die entsprechenden Änderungen der Spektren zu beobachten. Ferner hat er die Absorption verschiedener Salze ein und derselben Erde (gewöhnlich des Chlorids, Nitrats und Sulfats) untersucht, wobei es sich herausstellte, daß Salzlösungen, die eine gleiche Anzahl Atome ein und derselben Erde enthalten, auch ein gleichartiges Absorptionsspektrum zeigen. Schließlich hat Forsling versucht, aus den Veränderungen der Absorption bei verschiedenen Fraktionen einer Erde zu Schlüssen von ähnlicher Art zu gelangen, wie diejenigen, welche Krüss und Nilson aus ihrer oben erwähnten Untersuchung gezogen haben. Die bei den Forslingschen Untersuchungen gewonnenen Resultate sind sämtlich im Bihang der schwedischen Akademie der Wissenschaften veröffentlicht und sollen hier wegen ihrer großen Wichtigkeit eingehende Berücksichtigung finden. Da diese Zeitschrift sehr schwer zugänglich ist, dürfte den Interessenten eine genaue Wiedergabe der Resultate sehr erwünscht sein.

Das Gebiet des Spektrums, welches zur Untersuchung kam, erstreckt sich von λ 700 bis λ 350, wobei die letztere Grenze je nach der Beschaffenheit des benutzten Spektroskops und der Empfindlichkeit der photographischen Platte einer gewissen Unsicherheit unterliegt. Bisweilen wurde ein Gitterspektroskop, bisweilen ein prismatischer Apparat benutzt. Alle diesbezüglichen näheren Angaben und auch solche über die photographischen Einzelheiten sowie über die Teile des Spektrums, welche wegen Unzulänglichkeit der photographischen Methode durch Okularbeobachtung haben durchmustert werden müssen, finden sich in den Forslingschen Arbeiten ausführlich erörtert.

Die ultravioletten Absorptionsbanden eignen sich vorzüglich zur Unterscheidung und zum Nachweis der sogenannten Erbinelemente neben den Didymkomponenten. Sind nur kleine Mengen Erbium im Didym enthalten, so müssen stark konzentrierte Lösungen angewendet werden, um das Erstere sichtbar zu machen. Hierbei wurden im sichtbaren Spektrum die schwachen Erbiumstreifen von den verbreiterten Didymbanden meist überdeckt. Dieser Übelstand fällt im Ultraviolett fort, da die Absorptionsbanden meist in größerer relativer Entfernung liegen. Für die Unterscheidung der farblosen Elemente der Gruppe käme nur die relative Länge der Spektren in Frage, wenn nicht mit neuartigen Hilfsmitteln das äußerste Ultraviolett für diesen Zweck erschlossen werden kann. Bromierte Silberplatten, bei denen

jedes absorbierende Medium ausgeschlossen ist, dürften nach Drossbachs[1] Ansicht die besten Dienste leisten.

Die Absorption des Lichtes findet im Lambertsschen[2] Grundgesetz durch folgende Gleichung den einfachsten mathematischen Ausdruck:

$$J = J_0 \cdot a^x,$$

worin $J_0 \cdot \alpha$ die Schwächung der Intensität vorstellt, die Licht von der Intensität J_0 beim Durchgang durch eine absorbierende Schicht von der Dicke 1 erfährt. Eine Erweiterung dieser Beziehungen stellt das zuerst von Bernhard[3] und Beer[4] ausgesprochene Gesetz dar, welches besagt, daß eine Änderung in der Schichtdicke denselben Einfluß auf die Absorption ausübt, wie eine entsprechende Änderung der Konzentration, so ergibt sich hieraus

$$J = J_0 \cdot a^{cx}.$$

Die weit verzweigte Literatur über diesen Gegenstand hat in erschöpfender Weise G. Rudorf[5] besprochen, so daß auf diese Arbeit, die eine gute Orientierung bietet, hingewiesen sei.

Die ersten Beobachtungen über den Bau der Spektren der seltenen Erden machte Bunsen[6], indem er feststellte, daß die Absorptionsbanden im Spektrum der Didymsalze mit Änderung des sauren Bestandteiles sich verschieben. Es wurde das Chlorid, Sulfat und Acetat untersucht, und Bunsen kam zu dem Resultat, daß bei diesen Salzen die Banden in der Ordnung der wachsenden Molekulargerichte nach dem roten Ende hin verschoben werden. Ähnliche Beobachtungen machten Smith und Lecoq de Boisbaudran[7], sie beschrieben auch die Änderungen, die ein Überschuß von freier Säure in der Lösung auf das Absorptionsspektrum des Didyms und Erbiums hervorbringt. Lippich[8] fand eine Verschiebung der Banden beim Didymnitrat mit abnehmen-

[1] Drossbach, Ber. 1902, **35**, S. 1489.

[2] Lambert, Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbra, s. Ostwalds Klassiker Nr. 32, S. 66 und Nr. 33, S. 95—99.

[3] Bernhard, An. Chim. 1852, **35** (3), p. 385—438.

[4] Beer, Pg. A. 1892, **86**, S. 78.

[5] G. Rudorf, Die Lichtabsorption in Salzlösungen. Sammlg. chem. und chem.-techn. Vorträge von Prof. Dr. Ahrens, 1904, **9**.

[6] Bunsen, L. A. 1866, **128**, S. 100.

[7] Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1879, **88**, p. 1167; J. 1879, **32**, S. 164—165.

[8] Lippich, Sb. W. 1876, Cl. IIa, **72**, S. 355—365; Nature, 1876/1877, **15**, p. 209; Z. alyt. **15**, S. 434.

der Konzentration, ebenso Becquerel.[1] In einer sehr verdienstvollen Arbeit hat Forsling, wie wir oben gesehen haben, exakte Messungen des Absorptionsspektrums verschiedener Didymsalze gemacht und den Einfluß studiert, den Konzentration und Säurerest bei den Salzen des Didyms und Samariums auf den Bau der Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Teil ausübt. Muthmann und Stützel[2] ergänzten diese Beobachtungen, indem sie in quantitativer Beziehung die außerordentliche Veränderlichkeit der Absorptionsspektren des Neodyms und Praseodyms mit wechselndem Säurebestandteil untersuchten. Nach diesen Forschern ist das Absorptionsspektrum nicht abhängig vom Molekulargewicht der wasserfreien Salze, wie Bunsen aus seinen Beobachtungen schloß.

Besonders auffallend erscheinen diese Veränderungen bei Betrachtung der Doppelcarbonate in alkalischer Lösung, sowie von Salzen organischer Säuren. Es zeigt dies, daß die Lichtabsorption tatsächlich eine im weitesten Sinne des Wortes „konstitutive Eigenschaft“ ist. Im Zusammenhang hiermit steht die starke Modifikation, die das Spektum des Didymchlorids nach R. J. Meyer und Koss[3] in alkoholisch-salzsaurer Lösung erleidet.

In den Arbeiten von Liveing[4] und Purvis[5] werden Unter-

---

[1] Becquerel, C. r. 1886, **102**, p. 106, s. auch C. r. 1886, **103**, p. 198; Ch. N. **53**, p. 77; J. 1886, **1**, S. 305—306; C. r. 1887, **104**, p. 165.

Becquerel wurde durch seine Versuche über die Absorption zu der Vorstellung geführt, daß die selektive Absorption bedingt sei durch synchrone Bewegungen, welche der absorbierenden Substanz eigentümlich sind, und schloß hieraus, daß eine Variation der Absorptions- und Phosphoreszenzspektra beobachtet werden müsse, wenn man die Substanz unter verschiedenen Umsänden betrachtet. Entsprechend fand er bei einer konzentrierten Didymnitratlösung eine Absorptionsbande λ 579, dem Brechungsindex 1,4388. Bei einer verdünnten Lösung erschien dieselbe Bande $\lambda = 574{,}5$ entsprechen $n = 1{,}3454$. Auch bei Kristallen wurde die Hypothese bestätigt.

Ohne gewagte Schlüsse aus seinen Rechnungen zu ziehen, m[illegible] A. E. Nordenskiöld, (C. r. 1887, 2, **105**, p. 988—995; J. 1887, **1**, S. [illegible] bis 346) auf arithmetische Beziehungen aufmerksam, welche er bei Betracht[illegible] der Wellenlängen verschiedener Spekten (seltener Erden) gefunden [illegible]

[2] Muthmann und Stützel, Ber. 1899, S. 2653; Stützel, Die [illegible]versität München, 1899, S. 14.

[3] R. J. Meyer und Koss, Ber. 1902, S. 2623.

[4] Liveing, Proc. Cambr. phil. Soc. **10**, p. 40; Transact. Camb. p[illegible] Soc. 1900, **18**, p. 298; Wied. An. Beibl. 1900, **24**, S. 263—264; das. [illegible] S. 784 — sehr kurz ref.

[5] Purvis, Proc. Cambr. phil. Soc. 1903, **12**, p. 206.

und Veränderungen der Spektren im Sinne der Ionen-
konstatiert; die in den Transactions enthaltenen subjek-
essungen sind auch photographisch mit großer Sorgfalt
rt und führen zu Folgerungen, die nur zum Teil mit der
im Einklang stehen.
ıl verschwinden beim Verdünnen die Unterschiede der
onsspektra, die die verschiedenen Didym- und Erbium-
konz. Lösungen zeigen, jedoch finden wir überhaupt
ige Uebereinstimmung in allen Konzentrationen beim
und Sulfat; das Nitrat zeigt ein etwas verschwommeneres
ı. Erhöhte Temperatur macht die Absorptionsstreifen
waschener, aber nicht stärker, Säurezusatz bringt keine
der Intensität hervor, doch wirken verschiedene orga-
Lösungsmittel so, daß die einzelnen Streifen nach dem
de zu verschoben werden. Daraus nun kann Liveing
usammenhang zwischen Stärke der Absorption und An-
freien Ionen finden; er stellt vielmehr eine neue
che Schwingungshypothese auf, die hier unerörtert
kann.
die Frage über den Zusammenhang zwischen Licht-
n der Elektrolyte und dem Dissoziationszustand noch
einer endgültigen Lösung entfernt ist, hat A. Auf-
durch eine umfangreiche Arbeit einen neuen Beitrag
eliefert.
auf den Zusammenhang der Lichtabsorption von Praseo-
ösungen mit ihrem Dissoziationszustand erzielten Resul-
en sich wie folgt zusammenfassen:
allen Salzen des Praseodyms wird bei hinreichender
ung, deren Grad für jedes einzelne Salz charakteristisch
Endzustand der Lichtabsorption erreicht, von dem an
noch die Intensität, aber nicht mehr die Ausdehnung
orptionsgebietes ändert. Meyer und Aufrecht nennen
unkt „optische unendliche Verdünnung". Diese Tatsache,
den Erfahrungen früherer Untersuchungen auf diesem
m Einklang steht, genügt der Hauptforderung der Theorie
rischen Dissoziation, welche verlangt, daß bei hinreichen-
lünnung die Eigenschaften von Salzlösungen sich additiv
Eigenschaften ihrer Ionen darstellen.

ufrecht, Dis., Universität Berlin, 1904, S. 1—84; S. 1—18
ich eine ziemlich vollständige Literaturzusammenstellung.

In bezug auf die Reihenfolge, in der die optische unendliche Verdünnung von verschiedenen Salzen erreicht wird, wurde festgestellt, daß dieselben ungefähr der Stärke der in den Salzen enthaltenen Säure parallel geht, so daß das Chlorid mit der Verdünnung am frühesten, das Acetat am spätesten seinen optischen Endzustand erreicht. Auch hierin liegt offenbar ein Zusammenhang des optischen Verhaltens mit der Ionenkonzentration bezw. dem Dissoziationszustand.

Ein Überschuß der entsprechenden freien Säure in der Salzlösung, z. B. von Salzsäure bei Praseodymchloridlösung, wirkt ähnlich auf das Bild des Absorptionsspektrums wie eine Verstärkung der Konzentration in wäßriger Lösung, d. h. das Wellenlängengebiet der einzelnen Absorptionsbanden wird verbreitert, eine Beobachtung, welche mit den Folgerungen aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf ionisierte Lösungen harmoniert.

Organische Lösungsmittel sowie stark konz. Alkalicarbonatlösung wirken stark verändernd auf die Lage der Absorptionsstreifen, so daß in diesem Falle konstitutive Einflüsse in hohem Maße eine Rolle zu spielen scheinen.

Aus den Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit der Chloride und Sulfate von Praseodym, Neodym, Lanthan, Cer und Samarium ließen sich im allgemeinen Beziehungen zwischen Lichtabsorption und elektrolytischer Dissoziation konstatieren, wenn man auch im einzelnen einen vollständigen Parallelismus zwischen optischem und osmotischem Verhalten nicht erkennen konnte.

Bei einem Vergleich der von Aufrecht erhaltenen Zahlen stimmen die Messungen an konzentrierten Lösungen besser als an verdünnten, so daß das Beersche Gesetz noch volle Giltigkeit hat. Mithin wird die Dissoziationshypothese nicht bestätigt, sondern widerlegt (H. Kayser, priv. Mitt.).

Zu erwähnen wäre noch eine Arbeit Formâneks.[1] Die Messungen scheinen, soweit Kayser (priv. Mitt.) Gelegenheit hatte, sie nachzuprüfen, sehr gut zu sein. Das verwendete Material ist allerdings nicht rein gewesen, aber das kann man an der Hand der Forslingschen Tabellen leicht kontrollieren.

Die Einwirkung der Phosphorsäure auf das Absorptionsspektrum beschrieb in neuester Zeit Waegner.[2]

---

[1] Formânek, Die qualitative Spektralanalyse anorganischer Körper. Berlin bei Mückenberger, 1900.

[2] Waegner, Ber. 1903, **36**, S. 3055.

'ügt man zu einer Didymchloridlösung (Nitrate und Sulfate
ı das gleiche Verhalten) einen Überschuß von gewöhnlicher
›horsäurelösung ($D = 1,2$) hinzu, so erhält man eine ziemlich
ıdige, klare Lösung, in der das Absorptionsspektrum auffallend
lem Absorptionsspektrum der wäßrigen neutralen Lösung
'hlorids abweicht. In der nachstehenden Tabelle sind Meß-
ate einer vergleichenden, spektroskopischen Untersuchung
r Didymchloridlösungen gleichen Didymgehaltes (ca. $n/8$),
eine (Lösung B) ungefähr 80 Vol.-Proz. der erwähnten
›horsäurelösung enthielt, verzeichnet: die Schichtendicke be-
10 mm.

Wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist, erleiden
den Phosphorsäurezusatz nicht nur die Lagen der meisten
rptionsmaxima merkliche Verschiebungen, sondern es finden
Auflösungen einzelner Banden (der D-Linie benachbart) im
ı Teile des Spektrums in eine Anzahl schmaler Absorptions-
en statt.

)en Einfluß der Wärme auf die Veränderlichkeit untersuchte
ley.[1]

	Lösung A. Anmerkung	λ	Lösung B. Anmerkung
3	schwach	683,4	schwach, undeutlich
8	sehr schwach	590,6	sehr schwach
8	sehr schwach	586,8	kaum sichtbar
3	stark	582,8	stark, scharf
bis	sehr stark, ohne Max.	580,5	stark, scharf
3		577,6	s. stark scharf, Hauptbande
5	stark	573,1	ziemlich stark, schmal
2	sehr schwach	569,8	schwächer als 573,1, deutlich
5	kaum sichtbar	531,5	sehr schwach, undeutlich
8	sehr stark	527,3	schwach, scharf
2	sehr stark	523,5 bis	ziemlich stark, ohne Max.
4	schwach, unscharf	520,4	
7	sehr schwach	511,4	schwach verwaschen
3	ziemlich stark	480,2	ziemlich stark
2	schwach	475,6	sehr schwach, undeutlich
6	stark	468,9	ziemlich stark
5,6	s. stark, unscharf begrenzt	ca. 445,8	ziemlich stark, Grenzen sehr
2,6		bis 440,5	verschwommen
7	s. stark, schmal u. scharf	428,7	stark, unscharf

[1] Hartley, Ber. 1874, 7, S. 740.

Bührig[1] untersuchte den Einfluß des Cers und Bailey[2] denjenigen der anderen Erden auf das Absorptionsspektrum des Didyms. Nach Bailey verändert manchmal die Gegenwart fremder Erden sehr das Spektrum.

Lettsom[3] fand, daß bei Bestrahlung fester Substanzen, die gefärbte Erden enthalten, mit Tageslicht oder elektrischem Licht, die Spektren der Absorptionsbanden besitzenden Erden auftreten, sobald man das Spektroskop darauf richtet. So geben z. B. die Kristalle irgend eines Erbium- bezw. Didymsalzes[4], Monazitsandkörner oder anderen Mineralien seltener Erden (Cerit) im direkten Sonnenlicht mit einem Spektroskop (Handspektroskop) beobachtet die charkteristischen Absorptionsbanden. Miers[5] machte diese Beobachtung an Mineralien, so daß es empfehlenswert ist, sich dieser Eigenschaft beim Suchen nach Monazitsandlagerstätten zu bedienen.

Für die bequeme Beobachtung solcher „Reflexionsspektren“ genügt eine einfache Versuchsanordnung, deren sich Waegner[6] bei seinen Untersuchungen bediente. Eine geringe Menge (0,05 bis 0,1 g) des als Pulver oder feines Kristallmehl vorliegenden Untersuchungsmateriales wird mit Hilfe zweier größerer Schraubenquetschhähne zwischen zwei mikroskopische Objektträger gepreßt und diese Vorrichtung mittels eines geeigneten Statives in aufrechter Stellung seitlich neben einer intensiven Lichtquelle (Gasglühlicht) aufgestellt. Durch eine größere Sammellinse wirft man schließlich ein Bild der beleuchteten Salzoberfläche auf den Spalt des Spektroskops. In vielen Fällen kann man die Intensität schwacher derartiger Spektren durch leichtes Anfeuchten des Untersuchungsobjektes mit einer geeigneten Flüssigkeit (z. B. frisch destilliertes Anilin) wesentlich erhöhen, wobei allerdings oft feine Details der Spektren verloren gehen. Die kräftigsten und schönsten Reflexionsspektren liefern die Verbindungen des Neodyms, Erbiums, Praseodyms und Samariums.

Waegner hat das Spektrum des Didymphosphats im reflek-

[1] Bührig, J. pr. 1875, **12**, S. 209.
[2] Bailey, Ber. **21**, 1, S. 1520.
[3] Vgl. W. H. Hartley, Ch. N. **53**, p. 179; J. 1886, **1**, S. 311; J. Ch. Soc. 1882, **41**, p. 210.
[4] Cleve, Crookes, Ch. N. 1886, **53**, p. 76; T. S. Humpidge, Ch. N. **53**, p. 154; J. 1886, **1**, S. 311.
[5] Vgl. Bowmann, Z. K. 1900, **33**, S. 113—126.
[6] Waegner, Ber. 1903, 3, **36**, S. 3057.

rten Licht gemessen und folgende Linien beobachtet: λ 600,9, 596,5, λ 591,7, λ 584,3, λ 580,5, λ 577,7, λ 575,0, λ 571,9, λ 537,8 531,0, λ 526,9, λ 524,8, λ 522,5. Im blauen Teil ließ die geringe tensität des Spektrums keine genauen Messungen zu.

M. Exner[1] hat das Absorptionsspektrum eines Praseodym-loridkristalles (von Cleve) im reflektierten Lichte gemessen und lgende Banden gefunden:

594—596	ziemlich stark
bis 585	schwächer
480—482	stark
466—470,5	schwächer
442,5—448	stark, verwaschen.

Ebenso wurde ein Kristall von Erbium (von Cleve) gemessen e Banden waren:

641—670	stark	515—531	stark
638—641	schwach	bis 532	schwach
547—550	ziemlich stark	489,5—493,5	stark
536,5—544	schwach	482,5—489,5	stark, gegen Rot verflachend
bis 539	Max.		
535	schwach	449—457	verwaschen
		442—444,5	verwaschen.

Nach Haitinger[2] zeigt ein Gemisch von Aluminium- und eodymoxyd im reflektierten Tageslicht ein aus mehreren feinen inien bestehendes dunkles Band, dessen Begrenzung gegen Rot in mit der *D*-Linie zusammenfällt, Neodymagnesiumoxyd zeigt in ganz ähnliches Band auf der entgegengesetzten Seite der -Linie, also gegen Rot hin verschoben. Leider sind die Ab-orptionsspektra dieser sog. Leuchtsteine (s. Emissionsspektren) nur hwer zu beobachten. Die Oxychloride sollen sich für diese wecke am besten eignen (s. S. 304).

Die in Flüssigkeiten, besonders nach schlechtem Fil-rieren, schwimmenden kleinen Kriställchen schwer löslicher erbindungen der gefärbten seltenen Erden können manchmal eranlassung zu einer Täuschung geben, indem man annimmt, aß das Filtrat noch Absorptionsspektren erzeugende Erden ent-ält. Bei den Kriställchen der Oxalate und Doppelsulfate, die ch leicht an den Gefäßwandungen abscheiden, wird man daher ierauf zu achten haben und sich vor einem Irrtum durch öfteres

[1] M. Exner, Sb. W. 1899, Kl. IIa, **108**, S. 1255.
[2] Haitinger, Mhft. Ch. 1891, **12**, S. 365.

Filtrieren schützen. H. Zschiesche[1] hatte sich hierdurch täuschen lassen.

Um den Gang der Fraktionierungen zu verfolgen, benutzten die meisten Forscher die Beobachtung der Absorptionsspektren, womit nicht gesagt sein soll, daß man für die Trennung der seltenen Erden die anderen Methoden der Spektralanalyse zurückweisen muß. Jeder Forscher wendet eben die Methode an, die er für gut befindet, und Marignac, der Bedeutendes auf diesem Gebiete leistete, machte fast nur vom Absorptionsspektrum und chemischen Methoden (Äquivalentgewichtsbestimmungen) Gebrauch.

Beim Fraktionieren ordnen sich die seltenen Erden in einer bestimmten Reihenfolge und, wenn die Beobachtung der Absorptionsspektren und chemische Methoden (Atomgewichts- bezw. Äquivalentgewichtsbestimmungen) kombiniert werden, kann man sich leicht einen Begriff über die Natur eines Gemisches von seltenen Erden machen. So wird man z. B. beim fraktionierten Kristallisieren der Ammondoppelnitrate seltener Erden, die mit Kaliumsulfat eine Fällung geben, falls Thor- und Cererde zuvor entfernt waren, Lanthan immer mit Praseodym zusammen finden. Da das Praseodym sich nach dieser Methode nur vom Neodym trennen läßt, indem es vom Lanthan durch das Gesetz der Massenwirkung mitgerissen wird, so kann man, wenn ein praseodymfreies Neodym vorliegt, annehmen, daß letzteres nur noch Spuren Lanthan enthält, die chemisch nicht mehr nachgewiesen werden können. Hier setzt dann die Hilfe des Bogen- bezw. Funkenspektrums ein.

In gleicher Weise reichern sich die Terbinerden (Terbium, Gadolinium) und Samarium mit dem Neodym an, man kann sie allerdings mit Hilfe der Kaliumsulfat- oder Ammoniakmethode davon trennen, aber diese Methoden haben gewisse Grenzen. Wenn man aber die Fraktionierung der Ammondoppelnitrate unterbricht und die entsprechenden Magnesiumverbindungen wählt, so kann man die größte Menge des Neodyms durch Umkristallisieren abscheiden und erhält Mutterlaugen, die von neuem Terbinerden und Samarium (Yttererden ebenfalls) angereichert enthalten und mit Kaliumsulfat abermals Fällungen geben. Niemals wird man aber bei Anwendung der Ammonium- oder Magnesiumdoppelnitrate Gefahr laufen, in der Lanthan- oder Praseodymerde Terbinerden, Samarerde oder Yttererden wiederzufinden.

[1] H. Zschiesche, J. pr. 1869, **107**, S. 65.

Zur schnellen Orientierung benutzten G. P. Drossbach und G. Urbain[1] meistens ein Handspektroskop.

Man kann so nur sehr oberflächlich eine Substanz untersuchen, sei sie in Lösung, fest, durchscheinend oder reflektierend. Im allgemeinen sind die Spektren der Lösungen identisch. Anders verhält es sich, wenn das Lösungsmittel nicht Wasser ist. Die festen Substanzen zeigen untereinander große Verschiedenheiten in der Absorption für ein und dieselbe absorbierende Base, aber sie zeigen ein so verwandtes Aussehen, daß man sie leicht erkennen kann.

Für vergleichende Messungen, bei denen man ein Mikrometer und eine starke Lichtquelle braucht, trifft man nach Urbain (a. a. O.) folgende Anordnung:

Die Lichtquelle ist ein elektrischer Bogen, der sich in einer Projektionslampe befindet. Eine Sammelvorrichtung gestattet es, das Licht auf den Spalt des Spektroskops zu konzentrieren. Zwischen Linsen und Spektroskop stellt man die zu untersuchende Lösung. Diese Methode liefert nur dann gute Resultate, wenn man die Substanzen in derselben Dicke und in Lösungen von gleicher Konzentration untersucht.

Will man in einer Lösung die Abwesenheit einer absorbierenden Erde feststellen, so muß man die Substanz in einer großen Dicke untersuchen.

Außerdem steht die Absorption in keinem Verhältnis zur Dicke, sondern wechselt nach Fraktionen, die einen veränderlichen Exponenten haben, welcher Umstand die Empfindlichkeit der Methode herabsetzt.

Die Untersuchung der festen Substanz auf Reflexion gestattet bis zu einem gewissen Grade, diesen Nachteilen zu begegnen.

Diejenigen festen Körper, die Urbain (a. a. O.) die besten Resultate lieferten, sind die Oxychloride, welche leicht erkennbare scharfe Banden geben.

Man kann den Versuch mit einigen Milligramm der Substanz vornehmen, die man auf dem Filter, auf welchem sie gesammelt wurden, untersucht. Die Darstellung dieser Oxychloride ist sehr einfach. Die Lösung der Chloride wird in einem Platintiegel mit Salmiak so lange erhitzt, bis sich alles Ammon verflüchtigt hat. Bei weiterem Erhitzen verlieren die wasserfreien Chloride Chlor und nehmen dementsprechende Mengen Sauerstoff aus der Luft an. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser erhält

[1] G. Urbain, Am. Chim. 1900 (7), **19**, p. 225.

man einen unlöslichen körnigen Niederschlag von Oxychloriden. Erhitzt man zu stark, so bilden sich die Oxyde.

Das Überhitzen wird vermieden, wenn man als Flußmittel zum Anfangsgemisch ein Gemenge von Kalium- und Natriumnitrat gibt. Die so erhaltenen Oxychloride sind kristallinisch und frei von Oxyden.

Urbain (a. a. O.) hat auch die glasartige Masse der geschmolzenen Nitrate benutzt, welche die Lösung der Nitrate im Maximum ihrer Konzentration darstellt. Die Lösung der Nitrate wird konzentriert und in einer kleinen Platinschale bis zur Bildung von Unternitraten erhitzt. Beim Erkalten bildet sich eine durchscheinende glasartige Masse, die man schnell untersuchen muß, da die normalen Nitrate, welche die Unternitrate begleiten, schnell zerfließen. Um diese festen Substanzen zu untersuchen, konzentriert man darauf das Bogenlicht. Zwischen die hell erleuchtete Substanz und das Spektroskop stellt man eine Linse, die auf den Spalt ein Bild des strahlenden Punktes wirft. Dieses Verfahren gibt sehr gute Resultate und gestattet, Banden bei Substanzen zu beobachten, deren Lösungen keine Absorption zeigen.

Die Beobachtung mit dem Spektralapparat geschieht in den Laboratorien nicht nur bei rein qualitativen Untersuchungen, sondern sie dient auch, sobald nicht Emissions- sondern Absorptionsspektren in Frage kommen, den Interessen der quantitativen Analyse. Man vergleicht nämlich die Lichtintensität eines Absorptionsstreifens des einen mit der bekannten Intensität des homologen Bezirks in einem zweiten Spektrum und zieht aus dem Intensitätsverhältnis beider einen Schluß auf die Konzentration der bezüglichen lichtabsorbierenden Lösung.

Die ersten, welche zu solchem Zwecke von der Lichtstärke der Absorptionsbänder Gebrauch machten, waren Bahr und Bunsen.[1] Sie bestimmten die Konzentration einer unbekannten Didymlösung, indem sie durch allmähliches Verdünnen der letzteren die Helligkeit eines ihrer Absorptionsbänder der Helligkeit des homologen Bandes einer anderen schon verdünnten Lösung gleichmachten, deren Didymgehalt bekannt war. Sie bedienten sich dabei eines Vergleichsprismas und zweier konstanter Lichtquellen.

Zu einer Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit wurde dieses photometrische Verfahren aber erst von Vierordt er-

[1] Bahr und Bunsen, L. A. 1866, **137**, S. 30.

ben. Derselbe hat nicht allein den ursprünglichen Spektral-
parat zuerst mit besonderen zweckentsprechenden Einrichtungen
rsehen, sondern er hat auch in die theoretische Behandlung des
egenstandes einige Begriffe eingeführt, die, Bunsen und Roscoes[1]
otometrischen Untersuchungen entstammend, die Aufstellung einer
lgemeinen brauchbaren Formel ermöglicht haben.

Vierordt selbst hat in seinen beiden grundlegenden Arbeiten
Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der
bsorptionsspektren und zur quantitativen chemischen Analyse"
übingen 1873) und „Die quantitative Spektralanalyse in ihrer
nwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie"
übingen 1876) eine große Anzahl von Beispielen gegeben, in
elchen die quantitative Spektralanalyse nutzbringend angewendet
rd. Hüfner[2] ist ihm auf physiologischem Gebiet darin nach-
folgt und die Gebrüder Krüss[3] (G. und H.) haben in ihrer
olorimetrie und quantitativen Spektralanalyse (Hamburg und
eipzig 1891) eine möglichst vollständige Darstellung des da-
aligen Standes dieser Untersuchungsmethode gegeben; ebenso hat
Demarçay[4] eine übersichtliche Zusammenstellung der verschie-
nen Methoden für die quantitative Spektralanalyse veröffentlicht.

Inzwischen hatte Dietrich[5] versucht, die Bedingungen fest-
stellen, unter welchen man die an einer Stelle des Spektrums
beobachtende Helligkeit der Weite des Spaltes propor-
onal setzen darf, und wie groß die Fehler dieser Annahme unter
er Praxis entsprechenden Umständen sind.

Auch G. und H. Krüss[3] hatten gefunden, daß eine der
rnehmlichsten Bedingungen zur Erzielung guter Resultate bei
uantitativ spektralanalytischen Messungen das „Arbeiten mit
öglichst reinem Spektrum", d. h. mit möglichst geringen
paltbreiten ist.

Bei einem Vergleich der verschiedenen Methoden der quan-
tativen Spektralanalyse wurden für die Helligkeit der gebräuch-
chsten Spektralphotometer folgende Verhältniszahlen gefunden:

[1] Bunsen und Roscoe, Pg. A. **101**, S. 235.

[2] Hüfner, J. pr. 1877, (2) **16**, p. 290—313; Wied. An. Beibl. 1878, S. 151.

[3] G. und H. Krüss, Z. an. 1892, **1**, S. 104—111.

[4] E. Demarçay, Revue générale des Sciences 1893, **4**, p. 725—729.

[5] Dietrich, Die Anwendung des Vierordtschen Doppelspaltes in r Spektralanalyse, Sep. 71 S., Stuttgart, Wittwer 1881; s. Wied. An. Beibl. 81, **5**, S. 438—441.

Vierordts Doppelspaltspektrophotometer		. . . . . .	1,00
Glans Polarisationsspektrophotometer		. . . .	0,42
Crovas	" "	. . . .	0,38
Hüfners	" "	(neue Konstruktion)	0,35
Hüfners	" "	(alte ")	0,06

Danach kann man bei möglichst enger Spaltweite nach Vierordts Methode mit bedeutend konzentrierteren Lösungen arbeiten, als nach den anderen Verfahren.[1] Eine verbesserte Form des Vierordtschen Spektrophotometers, eine Kombination des Apparates von Vierordt und des von Hüfner vorgeschlagenen rhombischen Reflexionsprismas, das mit seiner Längskante horizontal vor den Spalt gestellt wird, beschreiben ebenfalls G. und H. Krüss.[2]

Daß die Resultate spektralanalytischer Messungen durch Temperaturschwankungen, welche während eines Versuches eventuell eintreten, beeinflußt werden können, wurde von G. Krüss[3] und Bremer[4] bewiesen, nachdem Gladstone[5] auf die spektrale Farbenveränderung von Salzlösungen (Cerinitrat) hingewiesen hatte. Ähnliche Untersuchungen wurden von Feussner, Melde, Houston, Morton, Hartley, Russel, Carnelley, B. Walter und anderen ausgeführt.[6]

Der von Schottländer[7] gemachte Versuch, die Elemente des Didyms mit Hilfe der Spektralanalyse quantitativ nebeneinander zu bestimmen, war völlig negativ verlaufen. Schottländer gelang es nicht, einigermaßen übereinstimmende Zahlen mit Hilfe dieser Methode zu erhalten, es scheint aber aus seinen eigenen Bemerkungen hervorzugehen, daß der Fehler nicht in der Methodik, sondern entweder in seinem Apparate oder in dem Mangel an Empfindlichkeit der Augen des Beobachters für kleinere Lichtunterschiede gelegen hat. Er schreibt nämlich, daß auch beim Chromalaun genügend übereinstimmende Resultate bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen nicht hätten erhalten werden können,

[1] Vgl. auch G. und H. Krüss', Z. an. 1895, **10**, S. 31—43 — Eine neue Methode der quantitativen Spektralanalyse.

[2] G. und H. Krüss, Z. an. 1892, **1**, S. 122—125.

[3] G. Krüss, Ber. **17**, S. 2732.

[4] Bremer, Dis., Universität Erlangen 1891; Z. an. 1892, **1**, S. 112 bis 122 Wied. An. Beibl. 1891, **15**, S. 768—770.

[5] Gladstone, L. A. **110**, S. 230.

[6] Vgl. Z. an. 1892, **1**, S. 114.

[7] Schottländer, Ber. **25**, 1, S. 569.

ährend doch, wie Vierordt[1] dargetan hat, bei richtiger Anendung der spektralanalytischen Methode der Chromalaun in ösung sehr genau quantitativ bestimmt werden kann. Die von [uthmann und Stützel[2] angestellten Versuche ergaben, daß ie Spektralanalyse ein vorzügliches Mittel liefert, raseodym und Neodym nebeneinander, sowie auch [ischungen mit anderen farblosen Salzen ihrer Menge ach zu bestimmen.

Die Berechnung der Konzentration aus den Beobachtungen t einfach. Nach Vierordt soll man mit Hilfe einer Lösung ekannter Konzentration zunächst das Absorptionsverhältnis festellen, eine Konstante A, welche sich aus folgender Formel ergibt:

$$A = \frac{c}{-\lg J}$$

bedeutet die Konzentration, J die nach dem Passieren einer 0 mm dicken Schicht übrig bleibende Lichtstärke, wenn die rsprüngliche Lichtstärke $= 1$ gesetzt wird. Hat man diese onstante A einmal festgestellt, so läßt sich nach obiger Formel is dieser Zahl und dem zu messenden J für Lösungen unbeannter Konzentrationen c leicht berechnen.

Statt für jeden einzelnen Fall diese Rechnung durchzuführen, iben Muthmann und Stützel es vorgezogen, Kurven zu konruieren in der Art, daß in ein rechtwinkliges Koordinatensystem e restierenden Lichtstärken J als Abszissen, die Konzentrationen s Ordinaten eingetragen wurden; mit Hilfe dieser Diagramme inn man dann aus den Spektralbeobachtungen ohne weitere echnung die gesuchten Konzentrationen ablesen. Es haben ese Diagramme noch einen weiteren sehr großen Wert, sie eben nämlich eine Übersicht über die Genauigkeit des ganzen erfahrens. Es liefert nämlich die quantitative Spektralanalyse ir bei ganz bestimmten Konzentrationsverhältnissen einwurfseie und gute Werte; diese Konzentrationen wechseln mit Wellenngen und mit der Natur des in Lösung befindlichen Salzes.

Im Orthit und Cerit fanden Muthmann und Stützel auf ese Weise das Verhältnis von Neodym zu Praseodym wie 2 : 1.

Bei einem Vergleich der Absorptionsbänder von einem Cleve-

[1] Vierordt, a. a. O. 1873, S. 96.

[2] Muthmann und Stützel, Ber. 1899, **32**, S. 2653—2677; Wied. ı. Beibl. 1900, **24**, S. 478; Stützel, Dis., Universität München. 1899, 14 u. ff.

schen Didymchlorid und v. Scheeleschen Praseodymchlorid fand Forsling, daß das Didym bis 30 % Praseodym enthielt, ein Ergebnis, das mit demjenigen von Muthmann und Stützel gut übereinstimmt.[1]

Brauner[2] fand im Cerit 78,5 % Nd_2O_3 und 21,3 % Pr_2O_3.

Die Methode der quantitativen Spektralanalyse hat bisher noch nicht die weitverbreitete Anwendung erfahren, wie sie es eigentlich verdiente und wie andere Zweige der analytischen Chemie sie aufzuweisen haben.

Jedenfalls liegt der Grund hierfür darin, daß sowohl die theoretischen Grundlagen dieser Methode wie die instrumentellen Anordnungen, welche ihre Anwendung ermöglichen, nicht in dem Grade durchsichtig und einfach zu erfassen sind, wie es nötig ist, um einer Arbeitsmethode mit Leichtigkeit Eingang in die tägliche Praxis zu verschaffen.[3]

1. Didym.

Durch die Untersuchungen optischer Eigenschaften salpetersaurer, salzsaurer und schwefelsaurer Didymlösungen entdeckte J. H. Gladstone[4] Ende der fünfziger Jahre des vorigen Jahrhunderts ein sehr feines Reagens darauf. Die rote salpetersaure Lösung absorbiert völlig die violetten Strahlen, die blaßroten schwefelsauren Salzlösungen oder die des Chlorids tuen dieses aber nicht. Alle drei Lösungen zeigten dagegen im Spektrum eine andere charakteristische Erscheinung, welche z. B. noch $^1/_{100}$ schwefelsaures Didym in einer $^1/_2$ Zoll dicken Schicht deutlich erkennen ließ. Diese Erscheinung besteht in dem Auftreten zweier sehr schwarzer Linien, wie Gladstone sagt, zwischen denen ein sehr heller Teil des Spektrums sich befindet. Die eine Bande liegt im Gelb unmittelbar hinter der Fraunhoferschen Linie D, die andere im Grün mitten zwischen E und b. Kristalle des schwefelsauren Didyms zeichneten sich durch die gleichen Erscheinungen aus.

Mit der Vervollkommnung optischer Instrumente mußte natürlich die Erkenntnis der feineren Natur dieser von Gladstone zuerst beobachteten Absorptionsbanden gleichen Schritt gehen,

[1] v. Scheele, Z. an. 1901, S. 55.

[2] Brauner, Proc. Chem. Soc. 1898, **14**, p. 70.

[3] Z. an. 1895, 10, S. 32.

[4] J. H. Gladstone, Quart. Journ of the Chem. Soc. **10**, Nr. 39, p. 2[illegible] J. pr. 1858, **73**, S. 380 — Notiz über Erkennung des Didyms.

1862 Erdmann[1] bereits sieben Banden im Didym-
n konstatieren konnte. Er bestimmte die Lage der
n Banden nach der Bunsenschen Skala und war der
elcher die drei blauen Praseodymbanden bemerkte. Über
ammensetzung des Salzes und Konzentrationsgrad der
werden keine Angaben gemacht. Zu gleicher Zeit mit
nn untersuchte N. Rood[2] das Spektrum einer 12 Zoll
konzentrierten Schicht von salpetersaurem Didymoxyd
nd zwölf deutliche Linien. 1865 beobachtete Dela-
e[3] neun Absorptionsbanden in einer 7—8 cm dicken
1866 zeichneten Bahr und Bunsen[4] das Absorptions-
n einer schwefelsauren Didymlösung und eines Kristalles
ymsulfat mit elf Linien.
nmer[5] hat die Skalenteile graphisch in Wellenlängen
rtet und folgende Zahlen erhalten:

ktrum des Kristalles:

5 —721 (schwach)
7,5—675 (mittel)
5 —630,5 (schwach)
8 —623,5 („)
2,5—568,5 (stark)
Darin:
. Max. 589
. „ 579,5
. „ 573
1,5—507,5 (stark)
Darin:
. Max. 529
. „ 523
. „ 520
. „ 514,5
. „ 509,5
2,5—490,5 (schwach)
3,5—480 (stark)
6,5—473,0 (schwach)
0 —463,5 (mittel)
9 —437,5 (schwach)

2. Spektrum der stärkeren Lösung:

736 —721 (schwach)
681 —678,5 („)
628 —623,5 („)
596,5—569 (stark)
Darin:
1. Max. 591
2. „ 579,5
3. „ 571,5
533 —531 (schwach)
527,5—517 (stark)
514,5—505,5 (mittel)
Max. 511
485,5—480 (stark)
475,5—473,5 (mittel)
470 —465,5 („)
404,5—438,5 („)

[1] achschrift im J. pr. 1862, **85**, S. 394—395 — mit Abbildung.
[2] . Rood, Am. J. Sc. (2) **34**, p. 129; Pg. A. **117**, S. 350.
[3] elafontaine, L. A. **135**, S. 194; J. pr. **94**, S. 303; Pg. A. **124**,
36.
[4] ahr und Bunsen, L. A. **137**, S. 1—33.
[5] immer, Sb. W. Mathem.-naturw. Kl. **106**, Abt. IIa, 1897, S. 1088.

3. Spektrum der schwächeren Lösung:

596—567 (mittel)	527 —517 (schwach)
1. Max. 587	514,5—507,5 („)
2. „ 571,5	485,5—482,5 („)

Bahr und Bunsen konstatieren ein merkwürdiges Verhalten des Streifens 681—678,5 in der Lösung und im Kristallspektrum, sowie des Streifens 697,5—675, der in den Lösungen fehlt. Sie beobachten, daß beim Vorschalten von Lösung und Kristall zwei Streifen auftreten, ein Beobachtungsfehler also ausgeschlossen erscheint. Sie sagen diesbezüglich:

„Es unterliegt also keinem Zweifel, daß durch Veränderung des flüssigen Aggregatzustandes in den festen Spektrallinien verschwinden und neue auftreten können.“

Dimmer glaubt, daß es sich hier um eine einfache Verschiebung handelt, wie solche bei den in Frage kommenden Substanzen sich in Menge werden konstatieren lassen.

Becquerel[1] fand ebenfalls, daß einige der Absorptionsstreifen der Kristalle sich beim Lösen verschieben, andere aber nicht, und von ersteren wieder einige nach dem Rot, andere nach dem Blau. Hiernach sollen sich die verschiedenen Komponenten des Didyms trennen lassen; doch können diese etwa auch im Verhältnis von Oxydul zu Oxyd stehen. Becquerel[2] glaubt, daß im allgemeinen die verschiedenen Absorptionsstreifen weniger von verschiedenen Elementen als verschiedenen Oxydationsstufen des Didyms usw. herrühren. Eigentümlich ist, daß die Absorptionsspektra der Lösungen der verschiedenen Didymsalze wie des Sulfats, Nitrats, Chlorids, Platincyanürs nahe gleich, die der Kristalle dagegen sehr verschieden sind.

Im Jahre 1866 veröffentlichte Bunsen[3] allein eine Abhandlung: „Über die Erscheinungen beim Absorptionsspektrum des Didyms.“ Es wird in dieser Untersuchung nachgewiesen, daß das Absorptionsspektrum sich ändert, wenn polarisiertes Licht angewendet wird, und daß die Achsenstellung des Kristalles gegenüber der Polarisationsebene des vorgeschalteten Nicols ebenfalls Änderungen bewirkt.

[1] Becquerel, Über die Veränderungen der Absorptionsspektra des Didyms, C. r. 1887, **104**, p. 777—780; Wied. An. Beibl. 1887, **11**, S. 538 bis 539; vgl. auch über Dichroismus die Arbeit von Dufet im Bull. soc. Franç. de Minéral 1901, **24**, p. 373—403.

[2] Becquerel, C. r. 1887, **104**, p. 1691—1693; Wied. An. Beibl. 1888, **12**, S. 49.

[3] Bunsen, Pg. A. **128**, S. 100—108.

Ferner betont der Verfasser die Verschiedenheit zwischen Kristall und Lösungsspektrum, sowie die Abhängigkeit des Spektrums von der Konstitution des Didymsalzes. Er gibt diesbezüglich die Zeichnungen vom Absorptionsspektrum des Chlordidyms, schwefelsauren Didyms und des essigsauren Didyms und konstatiert, daß sämtliche Streifengruppen in der Ordnung des wachsenden Molekulargewichtes der Salze gegen das rote Ende des Spektrums verschoben sind. Bunsen knüpft daran die interessante Bemerkung:

„Diese in den Spektren verschiedener Didymverbindungen auftretenden Unterschiede sind bei einer noch völlig mangelnden allgemeinen Theorie der Lichtabsorption in auslöschenden Medien auf andere Erscheinungen bis jetzt nicht zurückführbar. Sie erinnern an die kleinen allmählichen Veränderungen der Tonhöhe, welchen ein schwingender elastischer Stab zeigt, wenn er mit Gewichten beschwert wird, oder an die Tonveränderungen, welche eine Zungenpfeife durch Verlängerung ihrer Röhre erleidet."

1868 konstatiert H. Zschiesche[1], daß $\frac{1}{2800}$ Didymoxyd in einer 17 cm langen Schicht noch eine Linie zeige, die jedenfalls die gelbe Neodymbande war.

Im Jahre 1871 erschien eine Arbeit über diesen Gegenstand von C. Erk[2], der eine Didymnitratlösung in einer 4 cm dicken Schicht untersuchte und das Spektrum mit sieben Absorptionsbanden zeichnete, die im wesentlichen mit den Erdmannschen Bestimmungen zu vergleichen sind. Bei sehr verdünnten Lösungen waren nur die beiden Streifen im Gelb und Grün sichtbar, doch trat derjenige im Gelb nach jenen Beobachtungen stets stärker auf.

1875 stellte Heinrich Bührig[3] fest, welches die geringste Didymmenge ist, die sich mit den damaligen Spektralapparaten nachweisen ließ. In einer 22 cm dicken Schicht konnte er schon damals $\frac{1}{15375}$ Didymoxyd nachweisen und in einer 52 cm langen Schicht sogar $\frac{1}{46296}$ Didymoxyd. In der ersteren konstatierte er elf Absorptionslinien, in der letzteren vierzehn. Verfasser bespricht ferner zum erstenmal die Frage, ob die Gegenwart von Cer das Didymspektrum schwächt oder gar teilweise vernichtet, und findet

[1] Zschiesche, J. pr. **104**, S. 174.
[2] C. Erk, Zeitschr. Chem. (2) **7**, S. 100.
[3] H. Bührig, J. pr. (2) **12**, S. 209.

seine Annahme nicht bestätigt. 1886 hat dann G. Bailey[1] den Nachweis geführt, daß die Gegenwart fremder Erden manchmal das Spektrum sehr beeinflußt. Drei Jahre früher hatte dieser Forscher in Gemeinschaft mit Schuster[2] gezeigt, daß Didymchloridkristalle im polarisierten Lichte nach verschiedenen Richtungen ähnliche Unterschiede zeigen, wie Didymsulfat nach Bunsen.

Mit einem vollkommeneren Spektralapparat hat Bührig zu jener Zeit drei weitere Absorptionsbanden im Didymspektrum konstatieren können, so daß die Zahl derselben bis 1875 auf vierzehn angewachsen war.

Die im Jahre 1874 veröffentlichten Messungen am Absorptionsspektrum des Chlorids von Lecoq de Boisbaudran[3] enthalten folgende Wellenlängen:

7430	6772	6225	5788	5219	4822	4441
7360	6720	5962	5747	5205	4758	4275
7307	6363	5885	5719	5125	4691	
6894	6282	5824	5312	5087	4618	

Laurence Smith und Lecoq de Boisbaudran bemerkten 1878, daß das Didymnitrat in neutralen oder schwach sauren Lösungen ein Absorptionsspektrum gibt, welches fast mit dem des salzsauren Salzes identisch ist. Wurde jedoch ein Überschuß von Salpetersäure angewendet, so zeigte sich eine bedeutende Veränderung im Spektrum, welche leicht zu Irrtümern Veranlassung geben kann. Bunsen[4] hatte bereits 1866 darauf aufmerksam gemacht, daß das Spektrum der Didymsalze sich mit Änderung des sauren Bestandteiles verschiebe. Bunsen untersuchte das Chlorid, Sulfat und das Acetat und bemerkte, daß bei diesen Salzen die Streifengruppen in der Ordnung der wachsenden Molekulargewichte der wasserfreien Salze nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben werden. Da diese Erscheinung für die Chemie der Didymerden von Wichtigkeit ist und ein Außerachtlassen zu den größten Täuschungen führen kann, so unter-

---

[1] G. Bailey, Rep. Brit. Assoc. Manchester 1887, p. 654—655; Ber. 21, 1, S. 1520; Wied. An. Beibl. 1889, **13**, S. 815 — kurz ref.

[2] A. Schuster und G. Bailey, Über das Absorptionsspektrum des Didymchlorids, Rep. Brit. Assoc. Southport 1883, p. 400; s. Pg. A. 1886, **128**, S. 100.

[3] Laurence Smith und Lecoq de Boisbaudran, C. r. **88**, p. 116[illegible] Spectres lumineux, p. 88—92; Lecoq de Boisbaudran, C. r. **88**, p. 11[illegible] bis 1168; Wied. An. Beibl. 1879, **2**, S. 792.

[4] Bunsen, Pg. A. **128**, S. 100.

chten Muthmann und Stützel[1] 1899 diese Eigentümlichkeiten
den Chloriden, Nitraten, Lactaten und Acetaten des Neodyms
d Praseodyms näher. Beweisend geht aus dieser Arbeit hervor,
ß das Absorptionsspektrum nicht abhängig ist von dem Mole-
largewicht der wasserfreien Salze, wie Bunsen aus seinen Be-
achtungen schloß.

Den Einfluß der Wärme auf die Veränderlichkeit des Didym-
ektrums hat bereits 1874 W. N. Hartley[2] untersucht.

In den 1875 veröffentlichten „Spektralanalytischen Unter-
chungen" gibt Bunsen[3] eine Zeichnung des Absorptions-
ektrums von einer Didymsulfatlösung an, die Dimmer (a. a. O.)
aphisch auf Wellenlängen umgerechnet hat.

686 —681 (schwach)	533 —519,5 (stark)
592,5—568,5 (stark)	1. Max. 527,5
1. Max. 591	2. „ 523
2. „ 578	518 —514,5 (schwach)
3. „ 573	512 —509,5 (stark)
4. „ 570	482,5—480 (schwach)
	469 —465,5 („)

Wie ein Vergleich der Wellenlängenzahlen ergibt, decken
ch die Lösungsspektren von Didymnitrat und Didymsulfat nicht.

1878 zog Delafontaine[4] die Einheitlichkeit des Didyms in
weifel, indem er die Lösungen des Didyms aus dem Samarskit
ektroskopisch verschieden von denjenigen fand, die aus Cerit
rgestellt waren. Lecoq de Boisbaudran[5] untersuchte eben-
lls das Didym des Cerits und Samarskits, worauf die Entdeckung
s Samariums im Didym folgte, worüber der geschichtliche Teil
d. I, S. 28) berichtet.

Didymmaterialien verschiedener Herkunft untersuchten später
. Krüss und Kiesewetter (s. S. 318 u. 341).

1883 bestätigte Thalén[6] die von Lecoq de Boisbaudran
obachteten Didymabsorptionsbanden, nachdem Soret 1880[7]

[1] Muthmann und Stützel, Ber. 1899, **32**, 3, S. 2661.
[2] W. N. Hartley, Proc. Lond. 1874. **22**, p. 241—243; Ber. **7**, S. 740.
[3] Bunsen, Pg. A. **155**, S. 379.
[4] Delafontaine, C. r. **87**, p. 634.
[5] Lecoq de Boisbaudran, C. r. **88**, p. 322; Wied. An. An. Beibl. 79, **2**, S. 358.
[6] Thalén, J. de Phys. (2), **2**, S. 446—448; Oefv. K. Vet. Fhdl. 1883, 7, p. 16 u. f.; Wied. An. Beibl. 1883, **7**, S. 893.
[7] Soret, C. r. 1880, **81**, p. 381; C. C. 1880, S. 662.

Absorptionsspekt

Lecoq de Boisbaudran 1.	Soret 2.	Krüss und Nilson 3.	Schottländer 4.	Forslin 5.
—×	—	—	794,8	—
—	—	—	738,0	—
730,7	—	728,3	729,7	—
—	—	708,0	—	—
—	—	—	698,0	—
689,4	—	690,5	687,5	68
679,2	—	679,4	677,5	67
672,0	—	—	671,0	67
—	—	—	650,0	—
636,3	—	—	636,6	63
628,2	—	—	629,3	62
—	—	626,1	625,0	62
622,5	—	—	622,5	62
—	—	—	600,1*	—
596,2	—	—	596,7	59
—	—	—	—	—
—	—	591,5	590,0	59
588,5	—	—	586,2	588,9–
582,4	—	—	583,2	58
—	—	—	580,7	58
578,8	—	579,2	578,3	57
574,7	—	575,4	575,6	57
—	—	—	573,6	57
571,9	—	—	571,7	57
531,2	—	531,3	531,8	53
—	—	530,0	—	—
—	—	525,2	525,7	52
522,3	—	—	—	52
521,9—521,1	—	521,5	521,9	52
520,5	—	—	520,4	52
—	—	—	—	-
—	—	514,6	—	-
512,5	—	512,2	511,8	512,0–
508,7	—	—	508,8	50

idyms.

Exner 6.			Dimmer
konzentrierte Lösung		verdünnt †	
mm	37 mm	10 mm Schicht	7.
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
schwach	685,0—686,0 stark	—	—
—	—	—	—
—	—	—	673,5—670,5 breit und dunkel
—	—	—	—
—	—	—	634,0—629,5
—	—	—	—
—	—	—	626,5—624,0
—	—	—	621,5
—	—	—	—
—	—	—	—
—	590,0—597,0 s. schw.	—	593,0
—	—	—	591,0
—	583,0—590,0 stärker	—	585,5
—	—	—	583,5
582,0 schw.	—	—	580,5
—578 stark	—	578,5 schwach	578,5
—	568,0—583,0	576,5 stärker	—
574,0 stark	—	573,5 stark	574,0
,0 stark	—	—	571,0—570,0
—	—	—	536,0—532,0
—	—	—	—
—	—	524,0 schwach	525,0—526,5 dunkel u. schwach
—	522,0—524,0 schw.	522,5 schwach	522,5—524,0 dunkel u. schwach
—	—	—	—
—	—	—	—
,0 stark	515,5—522,0 s. st.	—	—
,0 stark	—	—	—
—	—	—	514,0—511,5 und 516,5—509,0 breite dunkle Partie
511,0 schw.	508,0—512,0 st.	—	—

Absorptionsspektr[illegible]

Lecoq de Boisbaudran 1.	Soret 2.	Krüss und Nilson 3.	Schottländer 4.	Forsling 5.
—×	—	—	794,8	—
—	—	—	738,0	—
730,7	—	728,3	729,7	—
—	—	708,0	—	—
—	—	—	698,0	—
689,4	—	690,5	687,5	689,2
679,2	—	679,4	677,5	679,8
672,0	—	—	671,0	672,0
—	—	—	650,0	—
636,3	—	—	636,6	636,0
628,2	—	—	629,3	628,5
—	—	626,1	625,0	625,0
622,5	—	—	622,5	621,5
—	—	—	600,1*	—
596,2	—	—	596,7	596,5
—	—	—	—	—
—	—	591,5	590,0	591,7
588,5	—	—	586,2	588,9—588,5
582,4	—	—	583,2	583,4
—	—	—	580,7	580,8
578,8	—	579,2	578,3	578,5
574,7	—	575,4	575,6	575,4
—	—	—	573,6	573,3
571,9	—	—	571,7	571,6
531,2	—	531,3	531,8	532,3
—	—	530,0	—	—
—	—	525,2	525,7	525,4
522,3	—	—	—	523,2
521,9—521,1	—	521,5	521,9	521,6
520,5	—	—	520,4	520,5
—	—	—	—	—
—	—	514,6	—	—
512,5	—	512,2	511,8	512,0—511,[illegible]
508,7	—	—	508,8	508,9

Didyms.

Exner 6.			Dimmer
konzentrierte Lösung		verdünnt †	
7 mm	37 mm	10 mm Schicht	7.
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
86,0 schwach	685,0—686,0 stark	—	—
—	—	—	—
—	—	—	673,5—670,5 breit und dunkel
—	—	—	—
—	—	—	684,0—629,5
—	—	—	—
—	—	—	626,5—624,0
—	—	—	621,5
—	—	—	—
—	—	-	—
—	590,0—597,0 s. schw.	—	593,0
—	—	—	591,0
—	583,0—590,0 stärker	—	585,5
—	—	—	583,5
3,5—582,0 schw.	—	—	580,5
76,0—578 stark	—	578,5 schwach	578,5
—	568,0—583,0	576,5 stärker	—
1,0—574,0 stark	—	573,5 stark	574,0
569,0 stark	—	—	571,0—570,0
—	—	—	536,0—532,0
—	—	—	—
—	—	524,0 schwach	525,0—526,5 dunkel u. schwach
—	522,0—524,0 schw.	522,5 schwach	522,5—524,0 dunkel u. schwach
—	—	—	—
—	—	—	—
518,0 stark	515,5—522,0 s. st.	—	—
516,0 stark	—	—	—
—	—	—	514,0—511,5 und 516,5—509,0 breite dunkle Partie
4,5—511,0 schw.	508,0—512,0 st.	—	—

Lecoq de Boisbaudran 1.	Soret 2.	Krüss und Nilson 3.	Schottländer 4.	Forsling 5.
—	—	—	—	—
—	—	—	488,0*	—
482,2	482,2	482,0	481,1	481,3
—	—	—	479,8*	—
475,8	—	—	475,0	474,5
469,1	469,1	469,0	468,9	468,7
—	—	—	462,7*	—
461,8	461,8	—	460,4	459,5
—	—	—	450,0*	—
445,8	—	445,1	—	—
444,1	444,0	444,7	443,9	445,8—442,5
442,5	—	—	—	—
—	—	434,0	433,0	434,0—432,5
427,5	427,5	428,5 = $X.\eta$	428,8* u. 427,0	427,3
—	—	—	—	—
—	419,0—415,0 = Sm	—	418,0 = Sm	—
—	408,0—406,0 = Sm	—	—	—
—	—	—	403,0	—
—	—	—	—	380,6—380,
—	365,0—360,0	—	—	—
—	353,0	—	—	354,0—353,
—	348,0	—	—	—
—	330,5—328,5	—	—	—

× Den infraroten Teil des Didymspektrums hat Becquerel (C. r. 1883, **96**, p. 1217) gemessen. λ 730,5—756,0, λ 782,0—819,0, λ 872—890,0.

st. = stark, schw. = schwach.

† Messungen mit dem Beugungsgitter.

1. Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux, Paris, 1874, **1**, Planche XIII, p. 87—92. Verf. hat eine konzentrierte und verdünnte Chloridlösung gemessen, in der konzentrierten Lösung bestimmte er λ 577,3 für λ 578,8 der verdünnten Lösung, λ 570,0 für λ 571,9 und λ 519,4 für 520,5; in der verdünnten Lösung betrug das Maximum der einen Bande λ 678,6, während in der konzentrierten Lösung λ 679,2.

2. J. L. Soret, C. r. 1879, **88**, 1, p. 422—424; J. 1879, **32**, S. 164. — λ 482,2, 469,1 461,8, 444,0, 419,0—415,0, 408,0—406,0, 365,0—360,0.

J. L. Soret, C. r. 1880, **91**, 2, p. 381; Arch. de Gen. 1880, **4**, p. 261—292; Wied. An. Beibl. 1881, **5**, S. 125. — Marignacs Präparat, mit Zeichnung. λ 427,5, 353,0, 348,0, 330,5—328,5.

3. L. J. Nilson und G. Krüss, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1887, Nr. 6, p. 361—404, spez. S. 403, als $X\alpha$ = λ 640,4, $X\beta$ = λ 542,6, $X\gamma$ = λ 536,3, $X\delta$ = λ 485,5, $X\varepsilon$ = λ 474,5, $X\zeta$ = 452,6, $X\mu$ = λ 428,5; s. auch G. Krüss und P. Kiesewetter, Ber. 1888, **21**, 1, S. 2318.

Exner 6.			Dimmer
konzentrierte Lösung		verdünnt †	
7 mm	37 mm	10 mm Schicht	7.
—	505,5—507,5 schw.	—	506,5—500,0 u. 504,6—502,0 ebensolche dunkl. Partie
—	—	—	—
481,5—482,5 st.	481,0—483,0 st.	482,0 st.	484,5—481,5
77,0—478,0 schw.	476,5—477,5 schw.	—	—
—	469,5—472,5 sehr st.	—	476,5—475,5
470,0—472,0 st.	—	470,0 etwas schw.	472,0—468,0
—	462,5—464,0	—	—
—	—	—	458,5
—	—	—	—
444,5—450,0 st.	442,5—450,5 st.	445,5 st.	—
—	—	—	446,5—438,5
—	—	—	—
—	—	—	437
427,0—428,0	427,0—428,0 schw.	427,5 schw.	—
—	—	—	423,0—422,0
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	376,0—337,0 zieml. st., bis 248,0 schwächer, hier ein Max., von 248 ab ansteigend kontinuierliche Absorption	—
—	—		—
—	—		—
—	—		—
—	—		—

4. Schottländer, Ber. 1892, **25**, 1, S. 577—578; die mit * bezeichneten Banden wurden in Schlußfraktionen beobachtet.

5. S. Forsling, Bih. K. Vet. Hdl. 1892, **18**, Afd. I, Nr. 4, p. 1—24; Wied. An. Beibl. 1894, **18**, S. 562, sichtbarer Teil mit Tafel; Präparat aus Oxalonitratserien stammend; es wurden gemessen: Nitratlösungen 2 Normal (= 332,6 g Di_2O_3 im Liter), 1 Normal (166,3 g), $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$, $^1/_5$, $^1/_6$, $^1/_7$, $^1/_8$, $^1/_{10}$, $^1/_{16}$ und $^1/_{20}$ der letzten Oxalonitratfraktion; Chloridlösungen 2 Normal, 1, $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{12}$ und $^1/_{16}$ bis λ 427,3; s. S. 320—322 u. S. 324—325 u. 326. Das. Nr. 10, p. 6, 11—12 — ultravioletter Teil λ 418,0 und λ 403,0; Chlorid- und Nitratlösungen 2 Normal, 1, $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{16}$, $^1/_{32}$, $^1/_{64}$.

6. Felix M. Exner, Sb. W. Mathem.-naturw. Kl., **108**, Abt. IIa, Novemb. 1899, p. 1252—1253, 1258; auch als Sonderabdruck erschienen (bei Carl Gerold's Sohn, Wien).

7. G. Dimmer, Sb. W. Mathem.-naturw. Kl., **106**, Abt. IIa, 1897, S. 1094—1097, mit einer Tafel. Die angeführten Messungen beziehen sich auf ein gereinigtes Didymsulfat, und zwar wurde ein Kristall (2 mm Dicke) verwendet; die Messungen geben bis λ 502; ebenso hat Verf. ein käufliches Didympräparat untersucht, die kalt gesättigte Lösung zeigte in 200 mm Schichtdicke im Violett die oben angeführten Banden von λ 484,5 ab; s. S. 326.

Absorptionsspektrum des Didymnitrats im sichtbaren Teile nach Forsling.
(Die (1) Normallösung enthält 166,3 g Di_2O_3 in 1 l Lösung).
Schichtdicke 100 mm.

2-normale Lösung		1-normale Lösung		1/2-normale Lösung		1/8-normale Lösung	
Prismen-Spektroskop	Gitter-Spektroskop	Prismen-Spektroskop	Gitter-Spektroskop	Prismen-Spektroskop	Gitter-Spektroskop	Prismen-Spektroskop	Gitter-Spektroskop
692,2—670,1	—	689,2	—	689,2	—	689,2	—
		684,0—672,0	—	682,8—677,6	—	680,0—679,0	—
				672,0	—	672,0	—
636,0	—	636,0	—	—	—	—	—
625,0	—	625,0	625,7—624,6	625,0	625,7—624,6	625,0	—
621,5	—	621,5	622,9—621,5	621,5	622,9—621,5	621,5	—
601,0—562,5	—	598,4—565,8	598,5—565,8	594,3—567,7	594,8—567,8	592,0—568,5	592,0—568,8
					567,4	592,5	592,5 568,2
535,2—499,3	—	532,7—501,4	533,2—500,6	528,2—506,4	528,2—503,6	526,2—518,3	526,5—517,9
		534,0 500,7		532,2	532,3 501,4	532,3	
						515,0—508,1	515,5—5[illegible]6,0
							500,5
487,6—436,8	—	484,5—479,8		483,2—480,4	484,5—479,9	482,8—480,5	483,2—480,4
			} 486,1—437,0	479,8			
		477,0—455,2		475,4—474,0	} 476,8—456,8	474,9—474,5	474,5
				471,4—459,2		474,0	
						470,7—466,2	} 468,2—458,5
						461,2—458,0	
	—	451,0—437,0		449,3—438,5	450,3—438,4	448,0—439,4	442,7—439,1
434,0—432,5	—	—		—	—	—	—
428,6—426,8	—	428,2—426,7	428,2—426,7	427,5—427,1	427,5—427,1	427,5—427,2	427,5—427,1
				428,1			428,0

Prismen-Spektroskop	Gitter-Spektroskop	Prismen-Spektroskop	Gitter-Spektroskop	Prismen-Spektroskop	Gitter-Spektroskop	Prismen-Spektroskop	Gitter-Spektroskop
689,2	—	689,2	—	—	—	—	—
679,8	—	679,8	—	679,8	—	679,8	—
672,0	—	672,0	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
625,0	—	—	—	—	—	—	—
621,5	—	—	—	—	—	—	—
588,9—569,7	588,8—569,3	586,9—570,0	—	584,6—570,3	585,0—570,8	588,8—570,6	—
592,5	592,5	592,0		592,0	592,0—569,7	592,0	
525,4—519,1	525,4—518,6	525,4—524,8	—	525,4—525,1		523,2—522,6	—
532,3	532,3	532,3		532,3	523,4—519,4	521,5	
	526,3—518,3	523,2—519,3	—	523,2—519,6	525,4	520,5—519,8	—
513,5—510,7				512,0—511,0	512,8—510,9	513,0—512,0	—
514,0	513,8—508,1	512,8—511,0	—	513,0	514,2		
509,0—508,5	500,5	508,9	—	508,9	508,9—508,3	509,9—507,9	—
482,2—480,7	482,8—480,6	482,2—481,0	—	481,3	482,2—481,0	482,0—480,7	—
474,5	474,7—474,2	474,5	—	474,5	474,5	474,5	—
470,2—467,0	470,9—466,7	470,1—467,8	—	470,0—467,8	471,2—467,7	469,8—468.0	—
458,0	458,5			458,5	458,5		
446,9—440,7	447,5—439,7	446,9—440,7	—	446,3—441.5	447,0—440,6	445,9—441,5	—
				447,0—440,0			
427,5—427,1	427,4—427,1	427,4—427,1	—	427,4—427,1	427,4—427,1	427,4—427,1	—
428,0							

$^1/_5$-normale Lösung		$^1/_{10}$-normale Lösung		$^1/_{15}$-normale Lösung		$^1/_{20}$-normale Lösung	
Prismen-Spektroskop	Gitter-Spektroskop	Prismen-Spektroskop	Gitter-Spektroskop	Prismen-Spektroskop	Gitter-Spektroskop	Prismen-Spektroskop	Gitter-Spektroskop
—	—	—	—	—	—	—	—
679,8	—	679,8	—	679,8	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
583,4—581,6	584,0—570,8	583,4	583,4—571,0	583,4	—	583,4	—
581,6—570,8	570,0	581,2—570,9	570,5	580,8	580,8	580,8	—
				578,5	578,5	578,5	—
				575,4	575,4	575,4	—
				573,3	573,3	573,3	—
523,2—521,5 520,7—520,1	523,4—519,8	523,2	523,2	571,6—571,2	571,6—571,2	571,6	—
		522,6—521,4	522,7—521,6	521,6	521,6	521,6	—
		520,5	520,5—520,2	520,5	520,5	520,5	—
512,5—511,0	512,5—511,0	513,0—511,0	512,4—511,0	513,0—511,0	—	513,0—511,0	—
	513,2						
508,9	508,9	508,9	509,0—508,2	508,9	508,9	508,9	—
481,3	482,2—481,0	481,3	481,3	481,3	481,3	481,3	—
474,5	474,5	474,5	474,5				
468,7	469,5—468,1	468,7	468,7	468,7	468,7	468,7	—
445,9—441,5	447,0—440,6	445,9—442,5	445,8—441,5	445,8—442,0	445,6—442,0	445,8—442,5	—
427,5—427,1	427,4—427,1	427,3	427,3	427,3	—	—	—

reits die ultravioletten und Becquerel[1] die infraroten Banden
s Didyms gemessen hatte (s. S. 318).

λ 482, λ 469, λ 444 waren wohl im Didym des Samarskits
htbar, aber schwächer als bei einem Ceritmaterial; umgekehrt
ren die Absorptionsbanden λ 475,8 und λ 461,8 im Didym des
rits wenig sichtbar, stark hervortretend dagegen im Didym des
marskits. Soret schloß aus diesen Beobachtungen, daß das
dym des Samerskits noch einen unbekannten Stoff, wahrschein-
h den von Lecoq de Boisbaudran vermuteten Körper (später
Samarskit bezeichnet) enthält.

Hiermit erscheint die Reihe der Untersuchungen über das Ab-
rptionsspektrum des Didyms bis zum Jahre 1885, der Entdeckung
ner beiden Komponenten — Neodym und Praseodym — erschöpft.

Auer v. Welsbach gibt in seiner bekannten Abhandlung
er Neodym und Praseodym eine Zeichnung des Didymspektrums,
er leider ohne Angabe von Wellenlängen.

Das gezeichnete Didymspektrum enthält folgende, in Skalen-
len angeführte Streifen:

a	von	52—55	*e*	von	78,5— 79	*i*	von	150,5—152,5
b	„	61—66	*f*	„	88 — 97	*k*	„	155 —161
c	„	75—76	*g*	„	114 —132	*l*	„	176 —187,5
d	„	77—77,5	*h*	„	145 —149	*m*	„	199 —201,5

Von diesen Streifen sind gemäß den zugehörigen Auerschen
ichnungen zuzuordnen:

1. Dem Praseodym:

Der von 88—91,5 reichende Teil von *f*, ferner die Streifen
k und *l*.

2. Dem Neodym:

Die Streifen *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, der von 91,5—97 reichende Teil
n *f* und die Streifen *g* und *m*.

Demarçay[2] schließt aus photographischen Aufnahmen der
sorptionsspektra des Didyms und Samariums unter Zuhilfe-
hme verschiedener Trennungsmethoden, daß λ 434 vielleicht
nem dritten Körper mit der von Auer v. Welsbach an-
gebenen Bande λ 476 entspricht, aber nicht dem Neodym und
aseodym angehört, vielleicht aber einem vierten Körper des
dyms zugeschrieben werden muß.

[1] Becquerel, C. r. 1883, **96**, p. 1217.

[2] Demarçay, C. r. 1886, **102**, p. 1551—1552; Wied. An. Beibl. 1886,
, S. 622—623.

λ 599,5—591,5	λ 526,5—517	λ 475
λ 591,5—571	λ 513 —504	λ 471—469,5
λ 532,5—530,5	λ 481,5—479,5	

Absorptionsspektrum des Didymchlorids und Didymnitrats im unsichtbaren Teile nach Forsling.[1]

(Die (1)-Normallösung enthält 166 g Di_2O_3 in 1 l Lösung.)
Schichtdicke 100 mm.

Konzentration	Didymchlorid	Didymnitrat
2-normal-Lösung	380,6—380,0 363,5, 362,5—Grenze	380,5—380,0 362,0—Grenze
1- „ „	380,5—380,0 360,2—Grenze	380,6—380,0 360,1, 359,7—Grenze
1/2- „ „	359,0— „	359,0— „
1/4- „ „	358,5, 357,8— „	357,8— „
1/8- „ „	356,5— „	356,3— „
1/16- „ „	356,0, 355,5— „	355,5— „
1/32- „ „	355,5, 354,4—352,5 352,5, 351,8—Grenze	355,5, 354,5— „
1/64- „ „	354,0—353,2	354,0—353,2

Werther[2] wollte die Absorptionslinien des Didyms als Standardlinien verwenden und kam daher auf den Gedanken, Didymoxyd dem Glasfluß einzuverleiben; die Schmelzversuche mißglückten aber infolge von sehr großen Schlieren.

Nachdem Soret[3] an Didymglas die Absorptionsbanden gemessen hatte, wiederholte Lommel[4] die Versuche und bestimmte nach der Bunsenschen Skala das Absorptionsspektrum des Didymglases. Auch Dimmer (a. a. O) hat an einem Didymglase von parallelepipedischer Form (die schwächste der drei Schichten betrug 5,7 mm, die stärkste 32,5 mm) folgende Banden gemessen:

Schicht 5,7 mm	Breite Schicht
585,5—581,5	612,0—608,0
578,0—569,0	593,0—569,0
	darin: 594,0—590,0
	588,5—580,5
	578,5—574,0
	572,5—569,5
	536,0—524,5
	511,5—510,5

[1] Forsling, Bih. K. Vet. Hdl. 1892—1893, **18**, Afd. I, Nr. 10, S. 6.
[2] Werther, J. pr. 1869, **107**, S. 65 — H. Zschiesche.
[3] Soret, Arch. sc. ph. et nat. 1880 (3), **4**, p. 261—292.
[4] Lommel, Wied. An. 1885, (2) **24**, S. 288—291.

Daß Didymglas rot fluoresziert, war länger bekannt, jedoch hat Lommel zuerst eine Erklärung für diese Erscheinung gefunden. Hiernach ist das gesamte Fluoreszenzspektrum des Didymglases als die Übereinanderlegung des nur aus Rot bestehenden Spektrums des Didymsilikats und des aus schwachem Rot und starkem Grün bestehenden Spektrums des gewöhnlichen Glases modifiziert durch die von Didym ausgeübte Absorption anzusehen

Die Fluoreszenz des Didymglases dauert auch nach Aufhören der Bestrahlung noch kurze Zeit fort, denn im Phosphoroskop leuchtet ein Stückchen Didymglas mit rotem Licht, dessen Spektrum viel helle Streifen zeigt. Nur erscheinen die Streifen jetzt ungefähr gleich hell, wogegen während der Bestrahlung der rote Streifen beträchtlich heller ist als die anderen. Es scheint hiernach, daß nach Aufhören der Belichtung die rote Fluoreszenz des Didymsilikats rascher abklingt, als die grüne des gewöhnlichen Glases.

2. Neodym.

Die Zahl der Absorptionsbanden des Neodyms ist eine viel größere als die des Praseodyms, so daß hiermit im Zusammenhange die Schwierigkeit der spektroskopischen Untersuchung steht. Bis vor kurzer Zeit war man nicht imstande, Neodym frei von Praseodyms, Samarium und Ytteriterden darzustellen (Bd. I, S. 470), ebenso hafteten ihm noch Erden mit unbekannten Banden, z. B. λ 469 an. Mehrere Forscher zweifelten an der Einheitlichkeit dieses Elementes, selbst Demarçay, der sich später für die elementare Natur des Neodyms entschied. Mit den reinsten Präparaten hat Demarçay, der über eine große Erfahrung auf dem Gebiete der präparativen und spektroskopischen Arbeiten verfügte, seine Untersuchung ausgeführt. Die Messungen Forslings, die mit einem weniger reinen Material ausgeführt wurden, ergänzen diese Arbeit, da man die fremden Banden bei einem Vergleich leicht erkennen kann; ebenso bieten auch die spektroskopischen Untersuchungen des Didyms Anhaltspunkte für eine Beurteilung des Spektrums der Didymkomponenten, so daß hierauf verwiesen sei.

Auer v. Welsbach, Mhft. Ch. 1885, **6**, S. 477; Sb. W. 1885, Kl. IIa, **92**, S. 317.

Das von Auer gezeichnete Neodymspektrum enthält folgende, in Skalenteilen angeführte Streifen:

Urbain, Bull. chim. 1898 (3) **19**, p. 382.

Urbain hat in neodymreichen Fraktionen ebenso wie Demarçay (1887) die Praseodymbande λ 469 beobachtet.

M. Exner, Sb. W. 1899, Kl. IIa, **108**, S. 1259.

Eine verdünnte Lösung eines Neodymammonnitratpräparates, dessen Herkunft nicht angegeben wird, zeigte folgende Banden in 10 mm dicker Schicht.[1]

675 Mitte eines schwachen, verwaschenen Streifens
588,5—572 schwach
darunter 585,5, 579,5, 574 } Maxima
523,5 etwas stärker
512 schwach
483, 476, 470, 462, 443 } ziemlich schwach
427 stärker
356 —352, 349,5—346, 335 —313 } verwaschen, schwach
von 291 an kontinuierliche Absorption.

G. Dimmer, Sb. W. 1897, Kl. IIa, **106**, S. 1100—1102 — mit Abbildungen.

Neodymammonnitrat in Lösung (Dimmer).

Konzentrierte Lösung in 0,1 mm Schichtdicke [2]	Verdünnte Lösung in 4,8 mm Schichtdicke	ca. 50% Lösung in 4,8 mm Schichtdicke
579,5—569,0	579,5—569,5	680,0—668,5
579,5—576,0		592,5—567,0
		583,5—567,0
		527,0—517,5
	524,0—521,0	523,0—521,5
	508,0—513,5	513,5—508,0
	482,5—481,0	482,5—481,0
	570,0—458,5	470,0—468,5
	345,5—439,5	445,5—439,5
	423,0—422,0	423,0—422,0

[1] Die Messungen wurden mit dem Beugungsgitter ausgeführt; über die Herkunft des Präparates werden keine Angaben gemacht, es ist aber anzunehmen, daß es sich um ein käufliches handelt.

[2] Zwischen Glasplatten.

Neodymammonnitrat in kristallisiertem Zustande.

(Die Kristalle wurden geschmolzen und in einer Eprouvette oder einem Glasrohr erkalten gelassen — Dimmer.)

Schichtdicke 12,8 mm	Schichtdicke 4,3 mm	Schichtdicke 2,5 mm	Schichtdicke 0,5 mm[1]
676—661	674,0—665,5	Die Absorptionsbanden in Blau und Violett sind verschwunden, die in Grün und Gelb bis auf eine Aufhellung unverändert, in Rotgelb ist nur die Bande bei 615,5 geblieben. Die Bande im Rot ist verschmälert und reicht nun von 670,5—665,5	667,5
630,5	—		
622	622,0		
619,5	619,5		
618	—		
615,5	615,5		
614,5	—		
599,5—559,5	—		
593,5—559,5	591,0—562,5		591,5
	hierin zeigen sich:		
	591,0		
	589,5		
	585,5—562,5		583,5—566,3
			darin:
			579,5—574,5
550,5—498			568,0
(hierin zeigen sich:			567,0
537 —535	537 —536,0		536,5
529 —515	529,5—501,5		
512,5—498	darin 525,0—522,0		523—521,5
	520,5		
	von 510,5 gegen Violett verlaufend		509,5
481,5—479,5	482,0—480,0		
472,5—467	472,0—468,5		
445,5—339	445,5—439,0		
423 —422	423,0—422,0		

Dimmer untersuchte Neodymammonnitrat (Herkunft nicht gegeben) in kristallinischem Zustand (s. obige Tabelle) und in Lösungen verschiedener Konzentration (s. Tabelle S. 330).

[1] Ein Kristall wurde auf einer Glasplatte mittels Bunsenflamme geschmolzen, eine zweite Glasplatte darauf gelegt und die Substanz auskristallisieren gelassen.

C. Auer v. Welsbach, Sb. W. 1903, Kl. IIa, **112**, S. 1037—1055.

Zur Ergänzung der Spektraltafeln vom Jahre 1885 wird das Neodymspektrum gezeichnet, ohne Angaben von Wellenlängen (s. S. 327 — Praseodym).

G. P. Drossbach, Ber. 1902, **35**, S. 1489.

Drossbach hat folgende Banden im Neodymspektrum gemessen (Chloridlösung mit 10 % Oxydgehalt); die Klammern bezeichnen sehr undeutliche Banden: 588—566 (532), 527—519, 516, 510—503, 478, 471, (463), (434), 427,5, 359, 356, 351, 337—328, 300; ab 246 kontinuierliche Absorption.

3. Praseodym.

Die im Verhältnis zum Neodym leichte Darstellung eines neodymfreien Praseodympräparates bedingte jedenfalls, daß die Arbeiten über dieses Element wesentlich zahlreicher waren. Trotz des einfachen Absorptionsspektrums hat das Praseodym öfter als das Neodym Veranlassung gegeben, seine elementare Natur in Zweifel zu ziehen. Aus der folgenden Zusammenstellung ergibt sich, daß die Einheitlichkeit des Praseodyms noch nicht als erwiesen zu erachten ist.

Das reinste Präparat ist offenbar das von v. Scheele dargestellte gewesen, welches 1897 Forsling untersuchte, nachdem er einige Jahre früher ein verhältnismäßig sehr reines Praseodymnitrat von Cleve spektroskopisch prüfen konnte. Letzteres Präparat diente auch zur Exnerschen Untersuchung, so daß diese Arbeiten für die Wahl der charakteristischen Absorptionsbanden in erster Reihe in Betracht kommen. Die vielen Forslingschen Messungen der verschiedenen Didymsalze bei wechselnder Konzentration dürften eine gute Ergänzung der bisherigen Praseodymuntersuchungen bilden, so daß hierauf verwiesen sei (s. S. 316—319, 320—322, 324—325 und 326).

Auer v. Welsbach, Mhft. Ch. 1885, **6**, S. 477; Sb. W. 1885, Kl. IIa, **92**, S. 317.

Das gezeichnete Spektrum weist leider keine Angaben auf, ebensowenig der Text, die zu einer Auswertung der von 0—300 reichenden Skala führen könnte. Die in Skalenteilen angeführten Banden, welche dem Praseodym angehören, sind die folgenden:

a	von	88—91,5	*c*	von	155—161
b	„	145—149,0	*d*	„	176—187,5.

Durch Vergleich der Zeichnungen für das Didymspektrum gelingt es leicht festzustellen, daß dem Praseodym die Banden λ 591,7, λ 587,1, λ 481,3, λ 468,7 und λ 445,2 angehören müssen (Bettendorff 1890).

W. Crookes, Proc. Lond. 1886, **40**, p. 502 — mit Abbildung des Didymabsorptionsspektrums.

Crookes fand, daß λ 482 und 469 in Fraktionen ohne Bande λ 444 auftrat; λ 482 und 469 traten immer gemeinsam auf (Fig. 1). Auch über die anderen Praseodymbanden äußert sich Crookes und ist der Meinung, daß diese Didymkomponente weiter zerlegbar ist.

Becquerel, C. r. 1887, **104**, p. 165—169; An. Chim. 1888, **14**, p. 257 bis 279.

Becquerel studierte das Absorptionsspektrum der Praseodymkristalle im polarisierten Lichte und gelangte zu der Überzeugung, daß Praseodym zerlegbar ist.

G. Krüss und L. F. Nilson traten bekanntlich auch für die weitere Zerlegbarkeit des Praseodyms ein und haben dessen Spektrum gemessen. Demarçay vertrat anfangs dieselbe Meinung, s. Neodym 1887.

M. Thompson, Ch. N. 1887, **55**, p. 227; J. 1887, 1, **40**, S. 353.

Verfasser bestätigt im allgemeinen die Beobachtungen Crookes' und findet, daß das Didym noch weiter zerlegbar ist, als Auer annimmt.

W. Crookes, Ch. N. 1889, **60**, p. 27.

In dieser Arbeit befindet sich eine Abbildung des äußersten Spektrums neben Betrachtungen über die weitere Spaltbarkeit der Auerschen Didymkomponenten, s. auch 1886.

H. W. Vogels Spektralanalyse, 1889, 2. Aufl. S. 214—215; Dimmer.[1]

Die in diesem bekannten Lehrbuch angegebenen Dunkelheitsmaxima des Absorptionsspektrums von Praseodym zeigen, bei einem Vergleich mit den Zahlen anderer Autoren, z. B. Lecoq de Boisbaudran, eine starke Abweichung, sowohl hinsichtlich der Zahlenangaben der einzelnen Streifen, als auch hinsichtlich der Zuordnung der Streifen zu den Elementen. Die erstgenannte Abweichung erscheint nicht weiter auffällig; verschiedene Genauigkeit der Meßmethoden, Streifenverschiebungen und eventuelle

[1] Vgl. Dimmer, Sb. W. 1897, **106**, Kl. IIa, S. 1092—1093.

Verschiedenheit der untersuchten Salze, alles dieses sind Faktoren, die jene Abweichung leicht erklären.

Was die zweitgenannte Abweichung anbelangt, so ist dieselbe aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich. Die zwei ersten Spalten enthalten die Wellenlängen, die dritte und vierte die Zuordnung zu den Elementen nach Vogel und Lecoq de Boisbaudran.

Vogel	Lecoq de Boisbaudran	Vogel	Lecoq de Boisbaudran
728,3	730,7	Praseodym	Neodym
679,4	679,2	"	"
591,5	588,5	"	Praseodym
579,4	578,8	"	Neodym
575,4	574,7	"	"
531,3	531,2	"	"
521,5	521,9	"	"
512,2	512,5	"	"
482,0	482,2	"	Praseodym
469,0	469,1	"	"
444,7	444,1	"	"

Außerdem rechnet noch Lecoq de Boisbaudran die Bande 596,2 zu Praseodym, die Vogel überhaupt nicht angibt.

A. Bettendorff, L. A. 1890, **256**, S. 165.

Das Absorptionsspektrum des Praseodyms fand Bettendorff in den verschiedenen Mutterlaugen sehr wechselnd. In der siebenten Mutterlauge war von der Bande λ 591,7, die als einzige in gelb für das Praseodym bezeichnend sein soll, nichts mehr vorhanden, schwach trat λ 587,1 auf und nur λ 581,5—572,3 erschienen ziemlich intensiv. Das Spektrum der zwölften Mutterlauge hatte nur noch Andeutungen der genannten Liniengruppe in gelb, fast haarscharf war λ 576,5. Die achtzehnte Mutterlauge zeigte nur die Banden λ 481,3, λ 468,7, λ 445,2, s. von Scheele 1901.

S. Forsling, Bih. K. Vet. Hdl. 1892/1893, **18**, Afd. I, Nr. 4, p. 7—24; das. Nr. 10, p. 6; Wied. An. Beibl. 1894, **18**, S. 562 — sehr kurz ref.

Lösungen des Nitrats, Chlorids und Sulfats wurden in 100 mm Schichtdicke auf den Einfluß der Konzentration geprüft. In der

zweiten Arbeit wurde der ultraviolette Teil des Spektrums photographisch untersucht. Die Grenzen der Absorptionsbanden erwiesen sich je nach der Behandlungsweise der photographischen Platte verschieden.

Dem Pr α wurden die Banden λ 596,5, λ 591,7 und λ 588,5 zugeschrieben, während Pr β λ 481,3, λ 468,7, λ 445,8—442,5, λ 354,0—353,2.

Schottländer, Ber. 1892, **25**, 1, S. 378 u. f.; das. S. 569 u. f., spez. S. 586.

Aus den Beobachtungen, die Schottländer beim Umkristallisieren der Ammondoppelnitrate gewonnen haben will, folgert dieser Forscher mit einiger Wahrscheinlichkeit das Nachstehende:

„1. Von den Bestandteilen des Praseodyms gibt ein als Element zu betrachtendes Metall nur einen Absorptionsstreifen, dessen Maxima bei $\lambda = 468,9$ liegt.

Dieses Element wollen wir nach jenen Autoren (Krüss und Nilson) mit Di η bezeichnen; dasselbe war in allen Fraktionen enthalten.

2. Die übrigen Bestandteile des Praseodyms bilden zwei Gruppen, welche durch den Kristallisationsprozeß der Ammondoppelnitrate eine Trennung zu erfahren scheinen. Die eine, welche wir mit Pr α bezeichnen wollen, gibt die Streifen $\lambda = 596,7$ und λ 590,0, die andere, mit Pr β zu bezeichnende die Streifen $\lambda = 481,1$ und λ 443,9. Pr α war sicher enthalten in den Fraktionen 1—9, Pr β in allen Fraktionen."

Es darf nicht unterlassen werden zu bemerken, daß Schottländer die charakteristischen Präparate gar nicht mit Hilfe der Ammondoppelnitrate gewonnen hat, sondern durch Fraktionieren der Kaliumdoppelsulfate.[1]

Dennis und Chamot, Contribution to the chemistry of didymium, J. Am. Ch. Soc. **19**, p. 799—809.

Dennis und Chamot fassen ihre Erfahrungen über das Fraktionieren der Ammondoppelnitrate darin zusammen, daß das Praseodym sich zerlegen läßt.

C. v. Scheele, Z. an. 1896, **17**, S. 310; das. **18**, S. 352.

C. v. Scheele hat eine ausführliche Arbeit über die Salze

[1] Böhm, Z. agw. 1903, Heft 51; ferner Bd. I, S. 392 u. 433.

und das Atomgewicht des Praseodyms geliefert und wendet sich darin gegen die Angaben Bettendorffs. Scheele ist der Meinung, daß Bettendorffs Beobachtungen auf einem Irrtum beruhen und sich durch die zunehmende Verdünnung erklären, wodurch zuerst die gelben Banden verschwinden.

W. Muthmann, Ber. 1899, **33**, 3, S. 2654.

Muthmann wendet dagegen ganz richtig ein, daß diese Annahmen wohl nicht berechtigt sind, da Bettendorff ein Beobachter ist, welchem große Erfahrung und vorzügliche Hilfsmittel zur Verfügung stehen. Auch darf man nicht vergessen, daß Bettendorff Orthit und Scheele Monazit verarbeiteten. Muthmann fügt gleichzeitig hinzu, daß seine Erfahrungen ebenfalls für eine Zerlegbarkeit des Praseodyms sprechen.

S. Forsling, Bih. K. Vet. Hdl. 1897, **23**, Afd. I, Nr. 5, p. 6; Wied. An. Beibl. 1899, **23**, S. 484 — kurz ref.

Die meisten Messungen sind mit sehr reinen, fast ganz lanthan- und neodymfreien Praseodympräparaten (Darsteller von Scheele) ausgeführt. Die starken Absorptionsbanden der zweinormaligen Lösung werden bei Verwendung verdünnter Lösungen in mehrere schmale Bänder zerlegt, wie die folgende Tabelle zeigt. λ 731—730, welche Bande Forsling noch anführt, ist der Zeichnung Bettendorffs (1890) entnommen.

2-norm. Lösung	1-norm. Lösung	$^1/_2$-norm. Lösung	$^1/_4$-norm. Lösung	$^1/_8$-norm. Lösung	$^1/_{16}$-norm. Lösung	$^1/_{32}$-norm. Lösung
605,5—576,0	602,5—578,5	600,3—580,0	598,5—596,5	597,5—596,5	597,5—596,5	597,5—59
607,0 575,0	603,5 578,0	600,7 580,0	595,5			
			595,5—583,0	591,5—585,0	591,5—585,0	591,5—58
			596,5			
492	488,3—432,8	486,0—477,5	484,6—478,6	483,8—482,2	483,2—482,2	481,5—48
491	489,0 427,0	476,5	486,1—474,2	481,5—480,2	481,5—480,2	482,2
		476,5—435,2	474,2—461,0	471,5—464,5	470,2—467,0	469,0—46
		477,5—434,0	478,6—453,0			470,0 46
			453,0—436,6	450,0—438,5	446,0—439,5	446,0—44
	403,5		461,0—435,2			
	410,0	389,5	367,1	356,0	356,0	354,0—35
		400,0	380			

Den hieraus von Forsling berechneten Banden, welche das Praseodymspektrum, charakterisieren, sind die 1892 erhaltenen Messungen gegenübergestellt.

1892	1897
596,5	596,5
591,7	591,7
588,5	588,9—585,0
—	483,2—482,2
481,3	481,3
468,7	468,7
445,8	445,5—444,5
442,5	443,5—441,5
354,0—353,2	354,0—353,0

O. **Boudouard**, Bull. chim. 1898, (3) **19**, p. 383; C. r. 1898, **126**, p. 900.

Als charakteristische Praseodymbanden fand Boudouard λ 599,5—585, λ 585—580, λ 483—469,5 und λ 471—468. Konzentrationsverhältnisse und Schichtdicke werden nicht angegeben.

M. **Exner**, Sb. W. 1899, Kl. IIa, **108**, S. 1254—1255.

Von einem Cleveschen Präparat, welches jedenfalls auch Forsling für seine Untersuchung aus dem Jahre 1892 zur Verfügung stand, wurden Messungen des Absorptionsspektrums in verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken gemacht, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Über das Reflexionsspektrum des Praseodym s. S. 302.

I. Messungen mit dem Spektralapparat. — II. Messungen mit dem Beugungsgitter.

50% Praseodymchloridlösung			70%		Verdünnte Praseodymchloridlösung
Schichtdicke 7,2 mm	Schichtdicke 2,3 mm	Schichtdicke 0,55 mm	Schichtdicke 10,7 mm	Schichtdicke 3,3 mm	Schichtendicke 10 mm
—	—	—	—	—	601—586 schwach
599—601	597—599	595,5	596		darunter 596 }
58[illegible]—595	591—597	593—595,5			} stärker
	582—591	585—593	585—594,5	585,5—594	590—588 }
478—483,5	478,5—482	479—481	478,5—481	479—481	492 sehr schwach
462—472,5	464,5—470	465—470	465—468,5	465,5—469	482 stark
[illegible]2,5—453	437,5—450,5	440,5—447,5	440,5—447	440,5—446,5	470 „
					443 „
					367 Beginn d. Absorp.
					346 ein Maximum
					von 326 an kontinuierliche Absorption

W. Muthmann und L. Stützel, Ber. 1899, **32**, S. 2653; Dis., Universität München, 1899, S. 17—20.

Muthmann und Stützel bestimmten die Lichtstärke, den Extinktionskoeffizienten und die Absorptionsverhältnisse von Lösungen verschiedener Konzentration der Chlorid-, Nitrat- und Karbonatlösungen.

C. v. Scheele, Z. an. 1901, **27**, S. 53—57.

Neuerdings versucht v. Scheele seine Ansicht betreffs der elementaren Natur des Praseodyms aufrecht zu erhalten und führt die Bettendorffschen Beobachtungen auf ungenügende Konzentration der Lösungen zurück. Inzwischen (1897) will Chroustschoff[1] eine dritte Didymkomponente — Glaukodidym — entdeckt haben.

C. R. Böhm, Z. agw. 1902, S. 1282; das. 1903, S. 1220.

Die Anwendung der Chromatmethode (Bd. I, S. 276), auf die Ceriterden führte Böhm zu der Überzeugung, daß Praseodym aus drei Komponenten besteht und zwar:

1. Eine Komponente des Praseodyms, welche wir mit Pr α bezeichnen wollen, besitzt zwei Banden — λ 596,6 und λ 589,6, bezw. 591,7 nach Messungen der Intensitätsmaxima von Forsling, besser gesagt, eine Absorption im Gelb. Diese Komponente scheint im Verhältnis zu den anderen des Praseodyms in recht geringer Menge vorhanden zu sein, denn beide Banden treten erst in konzentrierten Lösungen des Praseodyms auf.

2. Den zweiten Bestandteil wollen wir Pr β nennen, ihn charakterisieren zwei Banden λ 481,1 und λ 444,0. Da das Präparat, welches dieses spektroskopische Bild zeigte, ein dunkel gefärbtes Oxyd besaß, kann man wohl annehmen, daß die Komponente β die Ursache der Bildung des Praseodymsuperoxyd ist. Bekanntlich hatte bereits 1878 Cleve[2] die Vermutung ausgesprochen, daß im Didym ein besonderes Element enthalten sei, welches jenem die dunkelbraune Färbung verleiht. Nachdem aber die Präparate mit λ 469,0 und λ 589,6 ganz helle Oxyde zeigten, hingegen dasjenige mit λ 481,2 und 444,0 ein schwarzbraunes Oxyd besaß, dürfte die Ursache der Braunfärbung des Praseodymsuperoxyds der Komponente Pr β zugeschrieben werden.

---

[1] Chroustschoff, Jour. russ. phys. chem. Ges. **29**, p. 206—208; C. C. 1897, **1**, S. 329.

[2] Cleve, Über einige Lanthan- und Didymverbindungen, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1878.

3. Die dritte Praseodymkomponente, welche schon Krüss Diη nannte, wir jedoch mit Prγ bezeichnen wollen, gibt nur einen Absorptionsstreifen λ 469,0.

Böhm bestimmte die Wellenlängen folgender Banden: λ 589,6, λ 481,2, λ 469,0, λ 444,0.

G. P. Drossbach, Ber. 1902, **35**, S. 1489.

Es wurden folgende Banden (Chloridlösung mit 10% Oxydgehalt) gemessen: 602—578, 488—478, 476—460, 456—438.

C. Auer v. Welsbach, Sb. W. 1903, Kl. IIa, **112**, S. 1037—1055.

Zur Ergänzung der Spektraltafeln vom Jahre 1885 werden noch einige Zeichnungen beigefügt, die jedoch nur zu einer allgemeinen Orientierung dienen können, da genaue Angaben der Wellenlängen nicht gemacht werden. Man kann leicht erkennen, daß es sich um folgende Banden handelt: λ 591,7, λ 588,5, λ 481,3, λ 468,7 und λ 445,8 — Wellenlängen nach Forsling.

Auer v. Welsbach bemerkt auf Grund seiner Untersuchungsergebnisse, daß Praseodym sowie Neodym zweifellos als Elemente zu betrachten sind.

A. Aufrecht, Dis., Univerisität Berlin, 1904, S. 19—80.

Aufrecht untersuchte die Lichtabsorption von Praseodymsalzlösungen (Chlorid, Nitrat, Sulfat, Acetat) auf den Zusammenhang mit ihrem Dissoziationszustande in Lösung; es wurden folgende Banden gemessen: λ 595,5, λ 590,1, λ 482,0, λ 468,9, λ 444,0.

R. J. Meyer, Z. an. 1904, **41**, S. 123.

Meyer fand bei Anwendung der Karbonatmethode auf die Ceriterden keine Andeutungen für die Möglichkeit einer Zerlegbarkeit des Praseodyms.

4. Samarium.

Literatur zur umstehenden Tabelle.

Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1879, 1, **88**, p. 322—324; J. 1879, **32**, S. 244 — es wurden folgende Banden aufgeführt: λ 559, λ 500 oder 501, λ 489?, λ 486—474; λ 463 oder 464.

— — C. r. 1879, 2, **89**, p. 212—214; Wied. An. Beibl. 1879, **2**, S. 872; J. 1879, **32**, S. 244 — mit Abbildung des Absorptionsspektrums: λ 480 und λ 463,5, wahrscheinlich aber auch λ 417 und 400,75, Delafontaine fand λ 416, während Soret und Lecoq de Boisbaudran für diese Bande λ 417 angeben. λ 416 und λ 478 sollen dem Decipium angehören (Delafontaine, C. r. 1878, 2, **87**, p. 632—634; Arch. d. Gen. 1880 (3) **3**, p. 250—260; Wied. An. Beibl. **4**, S. 549; s. auch das. **3**, S. 197), s. Crookes 1889.

Absorptionsspektrum des Samarium.

Lecoq de Boisbaudran	Soret	Thalén	Krüss und Nilson	Bettendorff	Forsling	Exner	Böhm	Demarçay 1886	Demarçay 1900
559,0	559,0	559,0—556,0	558,7	559,0—558,2	560,0	—	—	—	559,0
—	—	—	—	—	—	—	—	—	529,0
501,0—500,0	500,0	501,5—497,0	500,4	503,9—499,5	500,1	—	—	—	498,0
489?	489,0	—	489,1?	—	—	—	—	—	—
486,0—474,0	480,0	486,0—472,0	483,0—475,0	488,5—473,6	480,4—478,3	—	480,0	—	—
—	—	—	—	—	476,1—472,7	—	—	—	476,0
464,0—463,0	463,5	466,0—460,0	463,3	469,0—461,9	463,2	—	462,5	—	463,0
—	—	—	—	—	—	—	—	—	453,0
—	—	445,0—437,0	—	—	444,3—438,3	—	—	—	443,0
417,0	419,0—415,0	418,5—415,0	417,4	422,0—415,1	417,4	—	416,5	419,0—415,0	417,0
—	—	—	—	—	415,7	—	—	—	—
—	408,0—406,0	409,0	409,0	—	408,3	—	—	—	—
—	—	—	—	—	407,7	—	—	407,0	407,0
—	—	—	—	—	403,5—403,0	404,0—400,0	—	—	402,0
400,75	—	—	—	—	401,6—400,7	—	—	400,0	—
—	—	—	—	—	394,2—393,2	—	—	—	—
—	—	—	—	—	390,6	—	—	—	390,0
—	376,0—372,0	—	—	—	375,2—374,2	—	375,0—373,0	374,0	375,0
—	—	—	—	—	373,8—373,2	—	—	—	—
—	364,0—360,0	—	—	—	363,0—361,5	—	364,0—360,0	—	362,0
—	—	—	—	—	—	334,0—271,0	—	—	—

Soret, Arch. sc. ph. et nat. 1880 (3) **4**, p. 261; C. r. 1880, 2, **91**, p. 380—381. — λ 419—415, λ 408—406, λ 376—372, λ 364—360. Soret benutzte Marignacs Präparat.

halén, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1883, Nr. 7; Jour. de Phys. 1883 (2) **2**, p. 446; Wied. An. Beibl. 1883, **7**, S. 893; s. Krüss und Nilson, Ber. 1887, **20**, 2, S. 2167—2168; Encyclopédie chimique **3**; Forsling 1892, p. 30. Verf. bemerkt, daß die von ihm gefundenen Absorptionsbanden mit den von Lecoq de Boisbaudran beobachteten übereinstimmen.

Demarçay, C. r. 1886, **102**, p. 1551—1552; Wied. An. Beibl. 1886, **10**, S. 622—623. Es wurden mehrere Fraktionen der verschiedenen Trennungsmethoden auf photographischem Wege untersucht. λ 419—415 und λ 374 traten gemeinsam auf, ebenso λ 407 und 400, so daß Demarçay im Samarium zwei Elemente annimmt, s. auch C. r. 1887, **104**, p. 580.

rüss und L. F. Nilson, Ber. 1887, **20**, 2, S. 2144 und 2167; Wied. An. Beibl. 1887, **11**, S. 707. Ber. S. 2170 sind die Komponenten des Samariums bezeichnet: Sm β = λ 558,6, λ 500,4, λ 477,7, λ 463,2, λ 409,0; Sm α = λ 416,7; s. auch Krüss und P. Kiesewetter, Ber. 1888, **21**, 1, S. 2318.

rookes, Ch. N. 1889, **60**, p. 27. Abbildungen des Samarium- und Decipiumspektrums von Lecoq de Boisbaudran; Spekulationen der Zerlegbarkeit.

ettendorff, L. A. 1891, **263**, S. 164—174; Wied. An. Beibl. 1891, **15**, S. 515—516. Gemessen wurden die Wellenlängen der Linien eines Samariumsulfatkristalles und einer konzentrierten Samariumnitratlösung.

orsling, Bih. K. Vet. Hdl. 1892/1893, **18**, Afd. I, Nr. 4, p. 28, Wied. An. Beibl. 1894, **18**, S. 562 — Spektrum der Nitrat- und Chloridlösung im sichtbaren Teil bis λ 394,2—393,2.

- das. Afd. I, Nr. 10, p. 23 — Ultravioletter Teil des Spektrums einer Chlorid- und Nitratlösung. Forsling bespricht kritisch die Arbeiten von Lecoq de Boisbaudran, Soret, Thalén, Krüss und Nilson, sowie Bettendorff.

I. Exner, Sb. W. 1899, **108**, Kl. IIa, S. 1262. Ein Clevesches Samariumpräparat (verdünnte Lösung und 10 mm Schichtdicke) zeigte im sichtbaren Teil kein Spektrum, hingegen im ultravioletten die Banden λ 404—400 schwach, λ 334—271 ziemlich schwach, von λ 271 an begann etwas schwächer die kontinuierliche Absorption. Jedenfalls war die Verdünnung eine zu große, so daß die Banden des sichtbaren Teiles nicht zum Vorschein kamen; s. Drossbach 1902.

Demarçay, C. r. 1900, **130**, p. 1185—1188, 1469—1472; C. C. 1900, **1**, S. 1199—1200; das. 1900, **2**, S. 19—20. Nach der Entdeckung des Europiums, welches Element ständig das Samarium begleitet, werden die Messungen älterer Samariumpräparate auch die Banden des Europiums enthalten. Da Demarçay große Materialmengen zur Verfügung standen und die Darstellung dieser Erde

mit Hilfe der Magnesiumdoppelnitrate dargestellt wurde, ist anzunehmen, daß das Präparat dieses Forschers verhältnismäßig sehr rein gewesen ist und seine Messungen als die jetzt maßgebenden angesehen werden müssen. In 13 mm Schichtdicke wurde eine 20%ige (Oxyd)Nitratlösung (sauer) gemessen.

C. R. Böhm, Z. agw. 1902, S. 1298. Die letzten Chromsäure-Monazitfraktionen enthielten neben großen Mengen Ytteriterden Anreicherungen von Samarium. Das Photogramm zeigte die von Soret angegebenen Banden.

G. P. Drossbach, Ber. 1902, **35**, S. 1489.

Es wurden folgende Banden (Chloridlösung mit 10% Oxydgehalt gemessen, die Klammerausdrücke bezeichnen sehr undeutliche Banden: (499), 486—475, 470—462, 420—413, (407), 403, 377, 365, 349, 347, 336—328—318; ab 264 kontinuierliche Absorption. Da das Exnersche Samarium (s. 1899) im sichtbaren Teile keine Absorption zeigte, schließt Drossbach, daß dasselbe überhaupt kein Samarium enthielt.

Das Absorptionsspektrum des Samariums im sichtbaren Teile nach Forsling (1892—1893).

(348 g Sm_2O_3 in einem Liter Lösung bildet 1-normale Lösung.)

2-normale Lösung		1-normale Lösung		½-normale Lösung	
Chlorid	Nitrat	Chlorid	Nitrat	Chlorid	Nitrat
578,5—578,0	—	—	—	—	—
576,0—573,0 571,6	581,0—571,0	—	—	—	—
560,0—557,2	560,0	—	—	—	—
500,2—499,0	500,1	—	—	—	—
486,0—470,7 490,0	486,5—471,1 491,0	484,2—472,6 486,0	484,2—472,6 486,0	481,2—478,3	481,2—478,[illegible]
				476,1—472,7	477,0—472,[illegible]
467,5—459,5 459,2	467,7—459,6	466,2—461,0 466,7 460,0	466,0—461,0 466,7	463,9—462,5 465,5 460,6	463,7—462,[illegible] 465,5 461,0
444,2—438,3 446,2 437,5	444,2—438,3 446,2	446,2—438,3	446,2—438,3	444,3—438,3	444,3—438,3
420,1—412,1 421,5	421,0—412,3	418,7—413,4 420,1 413,2	419,1—414,0 420,1—413,2	418,7—417,0 420,1	418,7—417,0
				415,6—414,3 413,2	415,6—415,0 413,2
410,1—	410,2—	408,6—395,6	409,2—396,0	407,7—406,3 408,4	407,7—406,3 408,4
—	—	394,2—393,2	394,2—393,2	404,5—396,2	404,5—397,8 396,2

$^1/_3$-normale Lösung		$^1/_4$-normale Lösung		$^1/_6$-normale Lösung	
Chlorid	Nitrat	Chlorid	Nitrat	Chlorid	Nitrat
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
0,6—478,5 472,7	480,6—472,7	480,4—472,7	480,4—472,7	480,4—472,7	480,4—472,7
—	—	—	—	—	—
4,0—463,2	463,7—461,2	464,0—461,2	463,7—461,2	464,0—461,2	463,7—461,2
—	—	—	—	—	—
18,3—417,1	418,3—417,1	417,7—417,1 418,5	418,5—417,1	418,5—417,1	418,5—417,1
15,8—414,3	416,0—415,4	415,8—414,3	416,0—414,3	—	—
07,7—406,2 08,3	408,3—406,2	407,7—406,2	407,7—406,2 408,3	407,7—496,2	407,7—406,2
03,9—398,2	404,0—398,8 404,4 398,2	403,4—398,8 403,9	403,9—399,0	402,9—399,3 403,5	403,0—399,5 403,5

$^1/_8$-normale Lösung		$^1/_{10}$-normale Lösung		$^1/_{12}$-normale Lösung	
Chlorid	Nitrat	Chlorid	Nitrat	Chlorid	Bemerk.
—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
80,4—472,7	480,4—472,7	480,4—472,7	480,4—472,7	480,4—472,7	sehr schw.
—	—	—	—	—	
64,0—461,2	463,7—461,2	464,0—461,2	463,7—461,2	464,0—461,2	sehr schw.
—	—	—	—	—	
18,5—417,1	418,5—417,1	—	—	—	
—	—	—	—	—	
7,7—406,2	407,7—406,2	—	—	—	
3,5—403,0	403,5—403,0	403,5—403,0	403,5—403,0	403,5—403,0	sehr schw.
2,5—399,7	402,5—399,8 399,3	402,4—400,5 403,0 399,7	402,4—400,4 403,0 399,7	402,4, 402,0 -400,5, 399,7	zieml. stark

5. Erbium.

Popp[1] glaubt sich zu dem Schluß berechtigt, daß die Erbinerde ebenso wie die Terbinerde nicht existiert und ein Gemisch von Ceritoxyden und Yttererde vorstellt; er vindiziert dabei den Yttererdeverbindungen ein eigentümliches Absorptionsspektrum.

Delafontaine[2] nahm dagegen die Existenz der Erbin-, Terbin- und Yttererde an und schrieb der Terbinerde ein eigentümliches Spektrum zu, dessen Hauptstreifen sich von zwei Didymstreifen nicht durch ihre Lage, aber wohl durch geringere Breite unterscheiden sollten. — Die Widersprüche und Irrtümer, welche sich in den Angaben der älteren Arbeiten über die Ytteriterden befanden, konnten Bahr und Bunsen[3] durch einen sorgfältigen Vergleich der Absorptionsspektren, welche die Erden des Gadolinits geben, beseitigen.

Schwächte man die Absorptionsbänder, welche man nach Delafontaine dargestellten Terbinerdelösungen erhielt und welche derselbe der Terbinerde zuschrieb, in geeigneter Weise, so sah man, daß die Minima der Helligkeit derselben mit den Helligkeitsminimas entsprechender Streifen des Didymspektrums und Erbiumspektrums genau zusammenfielen, und daß sie schwächer wurden und endlich ganz verschwanden, wenn man die Didymverunreinigungen zu wiederholten Malen mittels Kaliumsulfat, sowie die Erbinerde durch Abtreiben der Nitrate aus den Lösungen entfernte. Hieraus schließen Bahr und Bunsen, daß keine ein Spektrum gebende Terbinerde existiert. Daß die von Delafontaine am weitesten im blauen Teile des Spektums in allen dreien von ihm gegebenen Spektren gleichliegend gezeichneten Absorptionsbänder in Beziehung auf Erbium und Didym keineswegs koinzidieren, davon kann man sich durch eine angemessene Schwächung der Spektren leicht überzeugen.

Seit dieser Zeit bezeichnet man mit Erbinerde diejenige der Yttererden, welche durch ein Absorptionsspektrum charakterisiert ist, also Delafontaines Terbinerde. In neuester Zeit will Marc[4] (Bd. I, S. 475) λ 464—461 konstant bei Anreicherungen der Terbinerde bemerkt haben, jedoch sind noch weitere Mitteilungen abzuwarten, ehe man über die Zugehörigkeit dieser Absorption entscheiden kann.

[1] Popp, L. A. **131**, S. 179.
[2] Delafontaine, L. A. **134**, S. 115.
[3] Bahr und Bunsen, 1866, **137**, S. 11 u. f.
[4] s. Berichtigung S. 491.

1875 hat Bunsen[1] abermals das Erbiumspektrum unter-ıcht und gezeichnet, einige Jahre später gelangte Cleve[2] auf rund spektroskopischer Studien verschiedener Ytterbin-, Erbin-nd Yttriumfraktionen zu der Entdeckung des eigentlichen rbiums, Holmiums und Thuliums. λ 684, λ 640 bis λ 642,5 und 536 waren einmal in diesen, das andere Mal in jenen Fraktionen nthalten. Dem Holmium sollten die beiden letzteren Banden, em Thulium λ 684,0 zukommen. Bezüglich der Priorität dieser ntdeckung s. Cleve 1879, Holmium S. 350 Fußnote. Dem Erbium ollen angehören die Banden:

λ	
666,0—668,0	schwach
651,6—654,5	stark
647,5—651,5	ziemlich stark
540,0—541,5	„ „
522,5—523,5	sehr stark
518,5—522,5	stark
486,5—487,7	stark
447,5—451,5	ziemlich stark

In demselben Jahre bespricht Lecoq de Boisbaudran[3] den influß der Säuren auf das Absorptionsspektrum des Erbiums, esonders auf die Banden λ 540,9, λ 683,7, λ 487,4, λ 451,5. Eine eutrale oder schwach saure Erbiumlösung zeigt keine wesent-chen Unterschiede. Bei Zusatz von Salpetersäure verändert sich as Spektrum wesentlich: λ 540,0 wird wesentlich dunkler als 36,3, λ 683,7 hingegen viel schwächer; die Liniengruppe im Grün t zu einem Bande vereint und dunkler geworden; die Gruppe n Blau ist geschwächt und zeigt keine scharfe Linie bei λ 487,4, agegen erscheint λ 451,5 sehr verstärkt. Die für das Erbium es Samarskits charakteristischen Banden λ 536,3, λ 540,9, 536,3, λ 640,4, λ 653,4 und λ 640,4 werden in einer späteren rbeit[4] genannt. Lecoq de Boisbaudran teilt seine Beob-chtungen mit, die er bei einer versuchten Trennung der Er-inerde durch fraktioniertes Fällen mit Kaliumsulfat erhalten at und welche im wesentlichen mit den Resultaten von Soret

[1] Bunsen, Pg. A. 1875, **155**, S. 381.

[2] Cleve, C. r. 1879, **89**, p. 478; Ch. N. **40**, p. 125; J. 1870, **32**, . 244—246.

[3] Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1879, **88**, p. 1167—1168; Wied. n. Beibl. 1879, **2**, S. 792; C. r. 1879, **89**, p. 516—517; J. 1879, **32**, S. 246.

[4] Lecoq de Boisbaudran, C. r. **89**, p. 516—517.

und Cleve übereinstimmen. Soret[1] bespricht die von Lecoq de Boisbaudran (Spectres lumineux) beobachteten Banden im Erbiumspektrum und bildet das Spektum ab.

Als charakteristische Absorptionsbanden des alten Erbiums gab Lecoq de Boisbaudran[2] die folgenden an:

λ	λ	λ
660,9	538,7	491,0
654,6	534,6	475,6
649,2	526,4	464,8
640,4	522,8	456,8
563,1	520,4	450,0
551,4	512,3	
541,3	503,8	

Soret[3] berichtigt, daß zwei dem Erbium früher zugeschriebene Linien, eine im Rot $\lambda = 683,7$ und drei andere: λ 640,5, λ 536,6 und λ 485,5 demselben nicht zukommen; hingegen müssen ihm drei neue hinzugefügt werden, eine schwache in Blau λ 468 und eine in Indigo λ 442.

Nachdem man seit der Entdeckung des Holmiums und Thuliums weiß, daß das alte Erbium ein komplexer Körper ist, bezeichnet man mit Erbinerde bezw. Erbium jetzt jenen Körper, dessen Nitratlösung, außer einer größeren Anzahl hauptsächlich im Violett und Ultraviolett liegenden Absorptionsstreifen, einem sichtbaren Teile des Spektrums vornehmlich zwei Linien gibt: Er α bei $\lambda = 523,1$ und Er β bei λ 654,7. λ 523,1 wurde immer als ein etwas intensiverer Absorptionsstreifen als λ 654,7 beobachtet; daher die Bezeichnung mit Er α und Er β.

Aus dem Wechsel der Intensitäten dieser beiden Banden in verschiedenen Erbiummaterialien schließen Krüss und Nilson[4], daß sie zwei Elementen angehören.

Das Oxyd von Er α soll sich beim fraktionierten Abtreib[en] der Nitrate anders als jenes von Er β verhalten. Aus der G[e]samtmenge der Erde aus Hitteröeuxenit gingen in die Fraktion[en] 1—43 immer ziemlich gleiche, aber geringe Mengen von Er

---

[1] Soret, C. r. 1880, **91**, p. 378—381; J. 1880, **33**, S. 209; Wied. A[nn.] Beibl. 1881, **5**, S. 124.

[2] Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux 1874, Abbildung 1[…] p. 97—99.

[3] J. L. Soret, C. r. 1880, **91**, p. 378; J. 1880, **33**, S. 209.

[4] Krüss und Nilson, Ber. 1887, **20**, 2, S. 2160—2161.

über, denn es war in den Spektren aller Fraktionen $\lambda = 654,7$ nur sehr schwach zu erkennen. Er β war gemäß der Intensität von $\lambda = 523,1$ in diesen Spektren in Fraktion 1—6 in verhältnismäßig großen Mengen, in den letzten Hitteröeuxenitfraktionen hingegen nur in sehr geringen Quantitäten zugegen. Dieses verschiedenartige Auftreten der beiden Streifen des bisherigen Erbiums in den Spektren dieser Euxenitfraktionen scheint schon anzudeuten, daß sie nicht demselben Element angehören können.

Noch weitere Belege für diese Ansicht lassen sich leicht bei Durchsicht des Beobachtungsmaterials von Krüss und Nilson auffinden.

Auch weitere Untersuchungen, die Krüss[3] allein oder in Gemeinschaft mit P. Kiesewetter[4] und K. Hofmann[5] ausführte, gaben immer Anhaltspunkte für die Zerlegbarkeit des Erbiums.

Beim Fraktionieren der äthylschwefelsauren Ytteriterden des Äschynits und Monazits erhielt G. Urbain[1] verhältnismäßig sehr günstige Trennungen der Erbinkomponenten. Die mittleren Fraktionen enthielten folgende Banden:

Äschynitmaterial — λ 654,0, λ 530,0, λ 523,0, λ 485 (Erbium-*X*), λ 453,0 bis λ 450,0 (Dyspros.-Erbium).

Monazitmaterial — λ 654,0, λ 540,0, λ 523,0, λ 484,0, λ 453,0 bis λ 450,0 (Dyspros.-Erb.).

Holmium haftet dem Erbium energisch an, so daß dessen Entfernung wohl zu den schwierigsten Aufgaben zählt. Die besten Äthylsulfatfraktionen enthielten deshalb auch noch Spuren dieser Erde.

λ	
684,0 (Tm)	schwach
654,0	schwach
540,0	sehr schwach
523,0	stark
486,0	stark
459,0—465,0 (Tm)	schwach
451,0	schwach.

S. Forsling, Bih. K. Vet. Hdl. 1898/1899, **24**, Afd. I, Nr. 7, p. 7—11.

Das untersuchte Erbiumpräparat stammte von Cleve, 190 g Er_2O_3 auf 1 l Lösung bildete die Normalflüssigkeit. Forsling

[3] Krüss, Z. an. 1893, 3, S. 353.
[4] P. Kiesewetter, Ber. 1888, **21**, 2, S. 2316 u. f.
[5] K. Hofmann, Z. an. 1893, 3, S. 410.
[1] G. Urbain, An. Chim. 1900 (7), **19**, p. 244—245 u. 248.

1-norm. Lös.	1/2-norm. Lös.	1/4-norm. Lös.	1/8-norm. Lös.	1/16-norm. Lös.
703,0—700,0				
685,5—682,5	684,0—682,0	684,0—682,0		
672,5—644,5	670,0—646,2	667,5—666,2	667,7—666,2	667,7—666,2
639,3	639,3	656,2	654,5	
		656,2—651,0	654,5—651,0	653,2—651,5
		666,2 648,6	662,2	
		648,6—647,5	649,7—648,2	649,8—648,2
		651,0		
551,0—548,0	550,0—548,6	549,4—548,0	550,0—548,0	
552,7 546,0	547,6	542,8—540,4	542,3—540,9	542,5—541,5
546,0—538,2	544,4—538,3	544,5 539,6		
548,0 536,9				
536,9—535,0	536,2—535,3	536,2—535,3		
538,2 532,8		528,2—516,5	525,5—518,8	524,0—523,2
532,8—510,8		529,7 514,0	528,2 518,3	525,5 520,7
535,0 510,0	530,6—512,7			520,2—518,3
				520,7
		493,8—483,8	494,5—490,3	493,5—490,5
		494,6	488,6	
495,4—482,3	494,9—482,9		488,6—48	487,8—487,2
496,5 480,2	495,6 482,2		484,8	486,1
456,3—440,8	454,3—453,2		484,8—483,8	484,8—483,8
457,0 440,0	456,0	453,6—453,2	453,6—453,2	
	452,2—448,5	454,4		
	453,2 448,0			
	443,0—441,5	450,7—449,4	450,0—449,4	450,0—449,4
	444,5 440,5	448,9		
		443,5—441,5	442,7—441,5	
418,0—414,5				
409,2—403,9				
412,0 403,5	407,8—404,3	407,1—406,6	407,5—406,5	
	408,5	407,5 405,7		
		405,2—404,9	405,2—404,9	
		405,7 404,3		
386,1	384,2—373,0	383,1—374,6	381,1—376,1	379,5—377,[illegible]
		384,0 374,3	381,5 375,5	
	368,6—	366,0—363,1	365,1—363,3	364,5—364,[illegible]
	368,9—	368,0 357,5	367,5 363,0	365,1
				363,8—363,5
		357,5—354,7	359,0—358,6	
		363,1 351,0	357,0—354,8	356,2—355,0
		351,0—		355,0

Erbium für einen komplexen Körper und bekräftigt seine icht durch eine neue Arbeit über **Holmium**; s. S. 353.

Aus nebenstehender Tabelle berechnet **Forsling** folgende den, die das Erbiumspektrum charakterisieren:

666,5	487,1	405,8
653,0—651,5	484,8—484,2	405,0
648,3	453,6—453,2	379,5—378,9
549,0	450,0—449,4	364,5—364,2
541,2	442,7	363,8—363,5
523,1	408,4	359,0—358,6
520,2—518,8	407,1—406,6	356,1
491,0—490,5		

Cleves Erbiumnitrat, gemessen von Exner.

Messungen mit dem Spektralapparat.		II. Messungen mit dem Beugungsgitter.	
erdünnte iumnitrat-lösung ichtdicke 10,7 mm	Konzentrierte Erbiumnitrat-lösung Schichtdicke 10,7 mm	Verdünnte Erbiumnitratlösung Schichtdicke 10 mm	
53—659	673,5	669	schwach, Mitte eines breiten Streifens
bis 656	bis 657	655—652	schwach
539	650—657	649	schwach, Mitte eines Streifens
	538—541,5	543	schwach
	bis 538	525—523	ziemlich stark
	525—531	523—520	schwächer
18—523	515,5—525	495—490	schwach
4,5—486,5	487—493,5	489—486	stark
	484,5—487	450,5—449	schwach
	483,5—484,5		
	451—456,5		
,5—450,5	448,5—451		
2,5—443,5	442,5—443,5	444,5—441,5	ganz schwach
		443	Mitte davon etwas stärker
		403,5	sehr schwach, Mitte eines schmalen Streifens
		379,5—378	stark
		376,5—375	schwach
		365—364,5	schwach
		327—292	stärker
		von 292	ansteigend kontinuierliche Absorption

M. Exner, Sb. W. 1899, Kl. IIa, **108**, S. 1256—1257 u. 1260—1261.

Von einem Cleveschen Erbiumnitrat wurden Lösungen verschiedener Konzentration und in verschiedenen Dicken untersucht. Die Resultate, die ein käufliches Erbiumpräparat lieferte, sind ohne Interesse, da deren Verunreinigungen zu groß waren. Jedoch dürften die ersten Messungen, welche S. 349 zusammengestellt sind, von Wichtigkeit sein, da sie mit einem Cleveschen Originalpräparat ausgeführt sind.

G. P. Drossbach, Ber. 1902, **35**, S. 1489.

Für das Erbiumspektrum (10 % Oxydgehalt — Chloridlösung) fand Drossbach folgende Banden, wobei Klammern Undeutlichkeit bezeichnen: 540, 536, (529), 526—518, 496—492, 490—485, (476), 460—449, 423—417, 383, 369, 355, 330, 294; ab 286 kontinuierliche Absorption. Die Banden der Komponenten wurden mitgemessen.

6. Holmium.

Das Nitrat der Erde *X* von Soret, oder das Holmiumnitrat, wie dasselbe von Cleve[1] benannt wurde, gibt im gut sichtbaren Teile des Spektrums nach den Messungen Sorets[2] folgende Absorptionslinien:

λ		λ	
753,0	schwach	474,5	sehr schwach und verschwommen
640,4	sehr charakteristisch	453,0—449,0	koinzidiert mit einer Erbiumbande
536,3	sehr charakteristisch		
485,5		430,0	zweifelhaft

Im unsichtbaren Teil:

414,5	332,5
389,0—387,0	327,0
368,0—360,0	270,0—240,0
347,0—353,0	219,5
340,0—336,0	

Anstatt λ 430,0 fand Lecoq de Boisbaudran[3] λ 427,5,

---

[1] Vergl. Cleve 1879 — Erbium.

Eine die Priorität von Soret bezüglich der Entdeckung des Holmiums anerkennende Mitteilung befindet sich C. r. 1879, **89**, p. 708 bis 709. Soret hob nämlich hervor, daß er schon früher die beiden von Cleve dem Holmium zugeschriebenen Absorptionsbanden λ 640,0 und λ 536,0 als nicht dem Erbium angehörend erkannt und dieselben nebst drei anderen erkennbaren Banden einer neuen Erde *X* zugeschrieben hat. Die Existenz des Holmiums schien diesem Forscher noch nicht genügend bewiesen.

[2] J. L. Soret, C. r. 1880, **91**, p. 378—380; Arch. sc. ph. et nat. 188[illegible] **4**, p. 261—292; Wied. An. Beibl. 1881, **5**, S. 124—125.

[3] Lecoq de Boisbaudran, C. r. **102**, p. 1005.

[K]rüss und Nilson (1887) fast ausnahmslos den Wert λ 428,5. [E]s ist diese Linie wiederholt früher auch als Absorptionslinie des [D]idyms bezeichnet und im Didymspektrum aufgeführt worden; [d]ieses ist dadurch veranlaßt, daß sowohl das Holmium ebenso [w]ie das Didym, wie wir unten sehen werden, ein zusammengesetzter [K]örper ist, und die einzelnen Komponenten nebeneinander vor[k]ommen können. Krüss und Nilson bezeichnen λ 428,5 als [e]inen dem X eigenen Streifen, denn derselbe fand sich immer [v]or, wenn man ein Holmiummaterial untersuchte, das nach mehreren [h]undert Abtreibungen der gemischten Nitrate erhalten worden [w]ar, und welches sonst keinen der bisher mit Di bezeichneten [S]treifen aufweist. Ein derartiges Material ist auch immer voll[s]tändig frei von allen Didymerden.

λ 542,6 beobachteten Krüss und Nilson[1] im Thorit von [A]rendal, in den Fergusoniten von Ytterby und Arendal, in Euxe[n]iten verschiedener Fundorte und Mutterlaugen aus verschiedenen [M]ineralien. Der Körper, welchem diese Linie zukommt, folgte [i]mmer mit in die Fraktionen, in welchen sich das Holmium an[re]icherte, weshalb Krüss und Nilson diesen Streifen, wie die [a]nderen Holmiumlinien, mit dem Zeichen X belegten.

Lecoq de Boisbaudran[2] teilte 1886 mit, daß er durch [m]ehrere hundertmalige Fraktionierung eines Holmiummaterials [d]urch Ammoniak und Kaliumsulfat das Holmium oder Sorets X [i]n zwei Elemente zerlegen konnte, in das eigentliche Holmium [u]nd Dysprosium. Das Spektrum dieses Holmiumnitrats zeigte die [S]treifen λ 640,4 und 536,3 sehr stark und ließ die anderen [X]-Linien nur schwach erkennen, während das Dysprosiumnitrat die [a]nderen Streifen des Holmiumspektrums deutlicher aufwies. Er [b]ezeichnet die Streifen des Dysprosiumspektrums nach Reihenfolge [ih]rer Intensitäten mit

[1] G. Krüss und L. F. Nilson, Ber. 1887, **20**, 2, S. 2155—2161. In der Natur kommen vor:

im Mineral	die Elemente
Thorit von Brevig	$X\alpha$, $X\delta$, $X\eta$
Thorit von Arendal	$X\beta$, $X\gamma$, $X\varepsilon$, $X\zeta$, $X\eta$
Wöhlerit von Brevig	$X\gamma$, $X\zeta$, $X\eta$
Cerit von Bastnäs	$X\alpha$, $X\eta$
Fergusonit von Arendal	$X\beta$, $X\gamma$, $X\delta$, $X\varepsilon$, $X\zeta$, $X\eta$
Fergusonit von Ytterby und Euxenite von Hitterö und Arendal	$X\alpha$, $X\beta$, $X\gamma$, $X\delta$, $X\varepsilon$, $X\zeta$, $X\eta$

[2] Lecoq de Boisbaudran, C. r. **102**, p. 1004.

Dyα . . . . . $\lambda = 451,5$
Dyβ . . . . . $\lambda = 475,0$
Dyγ . . . . . $\lambda = 756,5$
Dyδ . . . . . $\lambda = 427,5$

Krüss und **Nilson** gelangten bei ihren Untersuchungen z
ähnlichen Resultaten, mit dem Unterschiede, daß sie im Holmiu

Holmiumspektrum nach Forsling.

1-norm. Lösung	1/2-norm. Lösung	1/4-norm. Lösung	1/8-norm. Lösung
667,7—666,2			
657,5—656,0	657,4—656,1		
653,2—651,5	653,1—651,6	653,1—651,6	653,0—651,5
643,2—638,5	641,0—639,9	640,8—639,9	
643,8	643,8 639,3	643,2 639,2	643,2—639,2
550,0—548,0			
543,5—542,8	543,5—542,8	543,4	
544,5	544,0		
541,5—534,0	541,0—540,0	540,5	
	537,0—535,2	537,0—535,2	536,4—535,7
	538,0		
523,5—523,0	523,5—523,0	523,5—523,0	
520,5			
491,5—490,5			
488,0—486,0			
485,5—484,2	485,5—484,8	485,5—484,8	
486,0 482,2	487,7		
480,0—477,0	480,0—477,0		
474,0—472,0	474,0—472,5		
476,0 471,0			
467,5	468,0—467,2		
455,5—447,0	453,5—449,0	452,8—450,0	452,4—449,0
457,0	456,0	455,5 449,0	
428,0—426,0			
422,1—421,6	422,1—421,6		
421,0			
416,7—415,3	417,7—417,2	417,5—415,5	
417,5—414,7	416,1—415,5		
399,0—374,3	392,0—384,8	388,0—386,0	
401,5 370,9	380,2—379,5	388,5 385,0	388,5—386,0
	377,0		
369,3—	368,4—	367,4—	365,2—364,5
370,9—	369,0—	368,0—	366,0 363,0
			355,5—
			356,5—

s noch mehr Komponenten annehmen, und zwar charakteri-
urch:

	λ		λ
$X\alpha$	640,4	$X\varepsilon$	474,5
$X\beta$	542,6	$X\zeta$	451,5
$X\gamma$	536,3	$X\mu$	428,5
$X\delta$	485,5		

uch die späteren Untersuchungen Krüss'[1] über die Erbin-
ınd deren Komponenten, die in Gemeinschaft mit Kiese-
r[2] und K. Hofmann[3] ausgeführt wurden, führten immer zu
nnahme der Zerlegbarkeit des Holmiums und der anderen
omponenten.

orsling[4] hat Lösungen verschiedener Holmiumfraktionen
s bei wechselnder Konzentration gemessen und rechnete 184 g
auf eine Lösung — Nitrat oder Chlorid — als Normal-
keit. Die hierbei gefundenen Banden sind in vorstehender
zusammengestellt.

ieraus berechnet Forsling folgende Banden, die das Hol-
pektrum charakterisieren:

657,4—656,1	452,8—450,0
640,7—640,1	427,4—426,7
543,4	422,1—421,6
540,5	417,7—417,2
535,9	416,1—415,5
485,4—484,8	387,4—386,5
474,0—472,6	365,2—364,5
467,5	

Äthylsulfatfraktionen des Äschynits und Monazits fand
ain[5] neben Erbium-Dysprosium und wenigen Didymlinien
gende Holmiumbanden:

640,0 (genügend stark), λ 536,0 (stark) und λ 483,0 nur im
tmaterial.

euerdings hat S. Forsling[6] in einer ausführlichen Arbeit die
tionsbanden des Holmiums abermals untersucht, indem die

Krüss, Z. an. 1893, **3**, S. 353.
Kiesewetter, Ber. 1888, **21**, 2, S. 2315—2316.
K. Hofmann, Z. an. 1893, **3**, S. 410.
Forsling, Bih. K. Vet. Hdl. 1899, **24**, Afd. I, Nr. 7, p. 11—14 —
bildungen.
G. Urbain, An. Chim. 1900, (7) **19**, p. 244—245.
S. Forsling, Bih. K. Vet. Hdl. 1903, **28**, Afd. II Nr. 1, p. 7 — mit
ngen.

Chloridlösung eines von Langlet dargestellten Präparates in wechselnder Konzentration und von verschiedenen Fraktionen Verwendung fand.

Hiernach sind den wäßrigen Salzlösungen des „alten" Holmiums die folgenden Absorptionsbanden zuzuschreiben:

657,4—656,1	452,8—450,0
640,8	427,4—426,7
543,4	422,1—421,6
540,5	417,4—417,2
535,9	416,1—415,5
520,5—520,2 (Hm?)	399,5—393,7
485,4—484,8	388,5—387,8 } [1]
473,6—472,7	387,0—486,5 } [1]
467,5	365,2—364,5
	354,0—349,0

Daß das Holmium kein Element sein kann, sondern als eine Mischung von mehreren Komponenten anzusehen ist, hat Forsling schon in seiner früheren Arbeit (1879) zu beweisen gesucht. Dasselbe geht auch aus dieser Untersuchung unzweideutig hervor. Man kann die Resultate dieser beiden Arbeiten über das Holmium wie folgt zusammenfassen:

Die Holmiumstreifen im Rot-Gelb einerseits und die übrigen Holmiumstreifen andererseits gehören verschiedenen Holmiumkomponenten an. Dieses geht aus den Untersuchungen über das oben erwähnte Terbiumpräparat hervor, da in demselben alle Holmiumstreifen im Rot-Gelb gänzlich fehlen. Ihrem verschiedenen Auftreten nach scheinen die Streifen im Rot-Gelb nämlich λ 657,4 bis λ 656,1, die Banden λ 640,7 bis λ 640,1, λ 543,4 und die Bande λ 535,9 drei verschiedenen Komponenten anzugehören. Die Bande λ 540,5 scheint derselben Komponente anzugehören, die die Bande λ 657,4 bis λ 656,1 besitzt.

Von den übrigen Banden gehören λ 474,0 bis λ 472,6, λ 452,8 bis λ 450,0 und λ 427,4 bis 426,1 nach Lecoq de Boisbaudran (a. a. O.) dem Dysprosium. Indessen scheint nach den Untersuchungen sowohl von Langlet wie von Forsling die Bande λ 474,0 bis 472,5 einer anderen Komponente zugeschrieben werden zu müssen als die übrigen Dysprosiumbanden, da dieselbe im Gegensatz zu den übrigen Dysprosiumbanden im Spektrum

[1] Im Spektrum eines Terbiumpräparates (Bih. K. Vet. Hdl. 1899, 24, Afd. I, Nr. 5, p. 16) treten zwei verschiedene Absorptionsmaxima auf.

r Fraktionen mit den leichtesten Molekulargewichten stärker
ıftrat. Das gleichartige Auftreten der Banden λ 387,4 bis
36,5, λ 365,2 bis 364,5 und λ 354,0 bis 349,0 und der Dys-
osiumbanden in den Spektren obiger Präparate scheint an-
ıdeuten, daß sie demselben Elemente angehören. Da indessen
er das Vorhandensein von Dysprosiumbanden in dem Teil des
ektrums, wo diese drei Banden liegen, keine Angaben weder
n Lecoq de Boisbaudran noch von anderen Beobachtern
rliegen, lassen sich für diese Ansicht keine weiteren Belege
ıffinden.

Die übrigen Holmiumbanden können nach Forslings Unter-
ıchungen ein und derselben Komponente zugeschrieben werden.

Nach diesen Ausführungen Forslings dürfte es als wahr-
heinlich hingestellt werden können, daß das „alte“ Holmium
cht nur aus dem Dysprosium mit seinen beiden supponierten
omponenten besteht, sondern daß es sich in demselben außer-
m noch um wenigstens vier andere Komponenten handelt.

7. Thulium.

Im alten Erbiumspektrum entdeckte Cleve 1879 zu gleicher
eit mit Holmium die andere Komponente, das Thulium (s. Hol-
ium). Bezüglich λ 684 und des neuen Elements Thulium be-
erkte J. L. Soret,[1] daß er in ytterbiumreichen Fraktionen
iederholt die von Cleve als für diese Elemente charakteristisch
zeichneten Banden beobachtet hat, und keine weiteren Schlüsse
ıs dieser Tatsache gezogen hätte. In einer weiteren Mitteilung
kennt Cleve[2] auch die Priorität Sorets bezüglich der Ent-
ckung des Thuliums und Holmiums an.

Ein Clevesches Thuliumpräparat (Nitrat), das noch viel Erbium
ıthielt, untersuchte Thalén[3] und fand zwei Banden, λ 684,0
ıd λ 465,0, die das Thulium charakterisierten. λ 684,0 erschien
it beträchtlicher Intensität, λ 465,0 war sehr breit. Die erste
ande ist dieselbe, welche in der Flamme (s. S. 371) emittiert wird,
ne zweite Bande λ 476,0 dagegen sieht man in der Absorption
cht, so daß es zweifelhaft erscheint, ob sie zu Tm gehört.

[1] J. L. Soret, C. r. 1879, **89**, p. 521—523; J. 1879, **32**, S. 246.
[2] Cleve, C. r. 1879, **89**, p. 708—709.
[3] Thalén, C. r. 1880, **91**, p. 376; J. 1880, **33**, S. 211; Oefv. K. Vet.
ıdl. 1881, Nr. 6; Wied. An. Beibl. 1881, **11**, S. 249—250; s. Krüss und
ilson, Ber. S. 2162, Fußnote von S. 356.

Soret[1] bemerkt auch, daß λ 683,7 dem Thulium angehört.

G. Krüss und L. F. Nilson[2] fanden die Thuliumbande λ 684,0 im Thorit von Brevig und Arendal, λ 465,0 nur in den Mutterlaugen, die von der Darstellung der Ytterbinerde herrührten. Da das relative Verhältnis der beiden Thuliumbanden besonders bei einem Euxenitmaterial sehr wechselte, schlossen Krüss und Nilson auf die Zerlegbarkeit des Thuliums und bezeichneten mit Tm α diejenige Erde, welche λ 684,0 charakterisiert, mit Tm β die Erde mit λ 465. In einer zweiten Arbeit, die Krüss in Gemeinschaft mit P. Kiesewetter[3] ausführte, wurden diese Resultate an Holmiummaterialien verschiedener Herkunft bestätigt.

In neuerer Zeit hat Forsling[4] verschiedene Holmiumfraktionen (s. S. 350) spektroskopisch bei wechselnder Konzentration untersucht und gibt in vorstehender Tabelle die Resultate an. 195,8 g Oxyd in einem Liter Lösung bildete die 1-normale Lösung.

1-normale Lösung	1/2-normale Lösung	1/4-normale Lösung	1/8-normale Lösung	1/16-normale Lösung
706,0—676,0	703,5—698,5	704,8—698,5	703,1—699,2	
	704,8—687,0			
	687,0—680,0	685,0—681,5	684,5—682,8	684,5—683,0
	698,5			
659,3—658,0	659,3—658,5			
654,0—651,5				
523,4—522,0				
487,0				
464,3—463,8	464,5—463,8	464,5—463,5		
465,0 463,5				
379,5—378,7	379,5—378,5	379,9—378,5		
363	361,8	361,0	360,4—359,5	
364,7	363,0	362,5	362,4	

Hieraus berechnete Forsling folgende Banden, die das Thuliumspektrum charakterisieren:

701,5
684,5—682,8
659,3—658,5
464,3—463,8
360,4—359,5

[1] Soret, C. r. 1880, **91**, p. 378; Wied. An. Beibl. 1881, **5**, S. 124.

[2] G. Krüss und L. F. Nilson, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1887, Nr. p. 403; Ber. 1887, **20**, 2, S. 2137.

[3] P. Kiesewetter, Ber. 1888, **21**, 1, S. 2313 u. f.

[4] Forsling, Bih. K. Vet. Hdl. 1899, **24**, Afd. I, Nr. 7, p. 14—16.

8. Dysprosium.

:oq de Boisbaudran[1] war es gelungen, durch mehrere ıalige Fraktionierung eines Holmiummaterials durch ılfat und Ammoniak das Holmium oder Sorets *X* in mente zu zerlegen, in das eigentliche Holmium, und das um. Dieses Holmiumnitrat zeigte die Banden λ 640,4 36,3 sehr stark und ließ die anderen Banden nur schwach , während das Dysprosiumnitrat die übrigen Streifen des ıspektrums deutlicher aufwies. Er bezeichnete die Banden rosiumspektrums nach der Reihenfolge der Intensitäten mit:

Dy α . . . . . . λ = 451,5
Dy β . . . . . . λ = 475,0
Dy γ . . . . . . λ = 756,5
Dy δ . . . . . . λ = 427,5

Crookes[2] bemerkt hierzu, daß er einige Banden des ums schon früher beobachtet hat, z. B. λ 451,5 und letztere Bande soll mit einer Bande des alten Didyms ren.

{rüss und L. F. Nilson[3] fanden bekanntlich, daß Cleves sich noch weiter zerlegen läßt, und schlugen vor, den Dysprosium ebenso wie denjenigen von Holmium fallen ı, da er einen komplexen Körper vorstellt. Die beob- Banden werden auf folgende Elemente verteilt: 51,5 = $X\zeta$, λ 474,5 = $X\varepsilon$ und λ 428,5 = $X\eta$, welche ıit λ 427,5 identisch sein soll (s. Holmium).

seinen eingehenden Untersuchungen über Holmium und hat Forsling[4] ebenfalls Anhaltspunkte für die komplexe es Dysprosiums erhalten.

)ain[5] beobachtete in den mittleren Äthylsulfatfraktionen ıriterden des Äschynits und Monazits nur λ 474,0 und -450,0, welch letztere Bande sehr schwach auftrat.

---

ecoq de Boisbaudran, C. r. 1886, **102**, p. 1005.
. Crookes, Ch. N. 1886, **54**, p. 13.
Krüss und L. F. Nilson, Ber. 1887, **20**, 2, S. 2156—2157.
)rsling, Bih. K. Vet. Hdl. 1899, **24**, Afd. I, Nr. 7, p. 22.
rbain, An. Chim. 1900 (7), **19**, p. 244.

9. Europium

1896[1] hatte Demarçay ein neues Element im Samarium angekündigt und das Symbol Σ für dasselbe gewählt. Später[2] gelang es ihm mit Hilfe der Magnesiumdoppelnitrate das neue Element in reinerem Zustande darzustellen und dessen Identität mit dem von Lecoq de Boisbaudran[3] entdeckten Element Z_ε nachzuweisen. Daher bezeichnete Demarçay[4] sein Element $\Sigma - Z_\varepsilon$, um die Zugehörigkeit zu Lecoq de Boisbaudrans Entdeckung zu kennzeichnen. Die Erde ist weiß mit einem Stich ins Rosa und besitzt rosafarbene Salze, die Lösungen sind auch rosa gefärbt und besitzen folgende Absorptionsbanden (Nitrat), die aber alle sehr schwach auftreten:

λ	λ
590,0	465,0
570,0	395,5
535,0	385,5
525,0	380,5

10. Absorptionsspektren farbloser seltener Erden im Ultraviolett.

M. Exner[5] und G. P. Drossbach[6] haben von einigen farblosen seltenen Erden die Absorption im Ultraviolett mit dem Beugungsgitter und Quarzflußspat-Spektrographen gemessen. Die Absorption geht gewöhnlich in eine kontinuierliche über, weswegen deren Anfang meistens nicht genau bestimmbar ist. Früher hatte Soret[7] ebenfalls die farblosen Erden auf eine Absorption im unsichtbaren Teile des Spektrums geprüft und die auftretenden Banden auf Verunreinigungen zurückgeführt. Da man bei Beurteilung der Reinheit farbloser Erden hierauf zu achten hat, seien im folgenden auch diese Resultate aufgeführt.

---

[1] Eug. Demarçay, C. r. **122**, p. 728.

[2] Eug. Demarçay, C. r. 1900, **130**, p. 1019; das. **132**, p. 14[illegible]; das. **131**, p. 1469.

[3] Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1892, **114**, p. 575.

[4] Eug. Demarçay, C. r. 1900, **130**, p. 1469—1472.

[5] M. Exner, Sb. W. 1899, Kl. IIa, **108**, S. 1263—1265.

[6] G. P. Drossbach, Ber. 1902, **35**, S. 1489.

[7] Soret, Recherches sur l'absorption des rayons ultraviolets; C. 1880, **91**, p. 378—381; Arch. sc. ph. et nat. 1880, (3) **4**, p. 261—292; Wie[illegible] An. Beibl. 1881, **5**, S. 97—98.

um zeigt weder im sichtbaren Teil noch Ultraviolett
nsbanden (Drossbach).

olinium. Eine verdünnte Nitratlösung eines Marignac-
äparates zeigte in 10 mm dicker Schicht die folgende
n:

347 Maximum eines sehr schwachen Streifens, der ca. von 350—339 reichte
330—289 schwach
von 220 an, begann die kontinuirliche Absorption.

Soret besitzt Gd eine schwache Absorption zwischen
d der Mitte von 18 und 22 Cd — λ 280—245.[1]

erbium. Ein Nilsonsches Ytterbiumpräparat (Nitrat)
verdünnter Lösung und 10 mm dicker Schicht folgende
n:

353—343 sehr schwach
329—240 schwach
von 240 ging die Absorption schwächer kontinuierlich weiter.

et hatte ebenfalls mehrere Banden beobachtet — Cd 17,
2 und 23.

ssbach konnte weder im sichtbaren noch im unsicht-
il ein Spektrum konstatieren.

bium zeigte keine Absorptionsstreifen, das Spektrum
plötzlich bei 23 Cd, welche Erscheinung alle seltenen
igen (Soret).

ndium. Nilsons Scandiumnitrat zeigte in verdünnter
nd 10 mm Schichtdicke keine Absorption.

iammonnitrat in konzentrierter Lösung und 10 mm
cke zeigte eine Absorption bei 487—356 schwach, von
begann die kontinuierliche Absorption. $^1/_4$ dieser Kon-
n zeigte in der gleichen Schichtdicke folgende Absorption:

428—414 ziemlich schwach
414—385 stark
385—372 schwächer
372—345 stärker
von 345 an schwächer in kontinuierlicher Absorption.

der Konzentration ergab bei gleicher Schichtdicke:

402,5—378 ziemlich schwach
378 —352 stärker
von 352 an schwächer in kontinuierlicher Absorption.

Benedicks, Z. an. 1900, **22**, S. 402.

Eine verdünnte Ceroammonnitratlösung zeigte bei 10 mm Schichtdicke die Absorption:

376—332 schwach
bei 350 Maximum
von 332 an stärker in kontinuierlicher Absorption.

Da die tief rotgelbe Lösung des Cernitrats alle chemisch wirksamen Strahlen tatsächlich absorbiert und Drossbach keine Absorption im Ultraviolett fand, so läßt sich nur annehmen, daß Exner Nitrate verwendet hat, denn die stark absorbierende Wirkung der Salpetersäure wirkt störend (s. S. 363). Drossbach benutzte Chloridlösungen und eliminierte hierdurch den Fehler.

Lanthanammonnitrat ergab in verdünnter Lösung und 10 mm Schichtdicke folgende Absorption:

352—346 sehr schwach
336—319 etwas stärker.

Drossbach konnte keine Absorptionsbanden im Ultraviolett nachweisen.

Thorium zeigt keine Absorption im Ultraviolett (Drossbach).

Zirkonium zeigte nach Soret bei 17 Cd eine beginnende allmähliche Zunahme der Absorption.

Da nach Hartley u. a. m. farblose Salze im Ultrarot bezw. Ultraviolett charakteristische Absorptionen zeigen, untersuchte G. P. Drossbach[1] eine große Reihe von Körpern auf ihre Absorption im Ultraviolett. Auf ein kontinuierliches Spektrum mußte verzichtet werden, da das Spektrum glühender fester Körper wenig über 300 $\mu\mu$ hinausreicht. Selbst im Lichtbogen glühendes Thoriumoxyd gab kein besseres Resultat, da sich das leicht schmelzbare Carbid bildet. Ein tunlichst linienreiches Spektrum war anzustreben. Eisen zeigt bei der erforderlichen geringen Dispersion zwölf helle Liniengruppen von 425—220 $\mu\mu$ mit dunkleren Zwischenräumen. Legierungen des Eisens mit Nickel, Kobalt und den Elementen der Cergruppe geben ein besseres Resultat. Die Legierung schmilzt aber leicht ab, und es bilden sich schlecht leitende Oxyde.

[1] G. P. Drossbach, Ber. 1902, **35**, S. 91—93 u. 1486—1489.

Schwache Absorptionsbänder werden auf folgende Weise
htbar gemacht. Kopiert man ein Diapositiv durch das dazu-
hörige, halbwegs gleich dichte Negativ, so erhält man kein Bild.
eigt das Negativ Absorptionen, so kommen diese als durchlässige
ellen zur Geltung. Als Diapositiv dient selbstredend das Spek-
um der Lichtquelle. Man hat nur zwei Linien zur Deckung zu
ingen, die anderen decken sich von selbst. Es zeigte sich,
ß gewisse Schwermetallsalze, Nitrate, hochmolekulare organische
ibstanzen die kurzen Wellen sehr stark absorbieren. Dies machte
rerst das Studium des Verhaltens aller jener Körper notwendig,
e später als Beimengungen in Frage kommen konnten. Ver-
chsbedingungen: Lichtbogen, Gleichstrom 220 Volt, 4—10 Am-
re, Fluoritprisma, 30 mm Seitenlänge, brechende Kante 60°.
ie Bromsilbergelatineplatten (A. G. f. A.) geben normal das
ektrum bis 218 $\mu\mu$, aber schon von 230 $\mu\mu$ ab absorbiert die
elatine stark. Durchstrahlte Schicht 20 mm, Expositionszeit
Sekunden, wobei 230 $\mu\mu$ durch Wasser noch normal belichtet
scheint. Soweit möglich 10%ige Lösungen.

Die hinter den Verbindungen stehenden Zahlen sind die
irzesten, noch durchgelassenen Wellen. Farblos sind die Körper
nannt, die 230 $\mu\mu$ so leicht wie Wasser hindurchlassen.

Resultat: Chlorwasserstoff = farblos; Salpetersäure 340;
hwefelsäure = farblos; Oxalsäure 294; Kaliumkarbonat 244;
aliumchlorid = farblos; Kaliumchlorat = farblos; Kaliumsulfat =
rblos (von 240 ab starke Absorption?); Kaliumoxalat 294;
aliumnitrat 340; Natriumchlorid = farblos; Ammoniak 272;
lciumchlorid = farblos; Baryumchlorid 236; Baryumnitrat 340;
uminiumsulfat = farblos; Aluminiumnitrat 340; Zinkchlorid 290;
erosulfat 394; Ferrichlorid 400; Nickelchlorür 400; Bleiacetat
4; Chromchlorid 390; Uranchlorid 400; Mangannitrat 340;
angansulfat = farblos; Kupfersulfat 296; Platinchlorid, Iridium-
lorid = undurchlässig.

Wasserstoffsuperoxyd 320; Natriumtetraborat 240; Natrium-
iosphat 244; Natriumthiosulfat 293; Kaliumnitrit 412; Kalium-
lfocyanat 273; Kaliumpermanganat 359; Strontiumchlorid 244
lmählich); Cadmiumsulfat 340 (allmählich, 273 vollständig);
nnchlorür 340; Ceriumchlorid 340; Ceriammoniumnitrat = un-
rchlässig; Yttriumchlorid 279 (277); Didymchlorid 298; Neo-
mchlorid 246; Praseodymchlorid 298; Samariumchlorid (270);
biumchlorid 298; Ytterbiumchlorid 298?; Lanthanchlorid 262;

Thoriumchlorid ab 278; Methylalkohol = farblos; Chloroform 290; Äthylalkohol = farblos; Äthylbromid 290; Propylalkohol 290; Aceton 338; Isobutylalkohol 335; Amylalkohol 332; Glycerin 275, allmählich bis 250; Allylalkohol ab 310 allmählich; Benzol 290; Toluol ab 288 allmählich; Xylol ab 310 allmählich; μ-Xylol ab 307 allmählich; Mesitylen ab 336 allmählich.

Vorstehende Zahlen gelten im allgemeinen für relativ konzentrierte Lösungen und kurze Belichtung (die organischen Substanzen waren unverdünnt), doch können beide Faktoren erheblich schwanken, ohne daß das Resultat beeinflußt wird. Die starke Absorption der Nitrate macht sich z. B. auch in $^1/_2$ $^0/_0$igen Lösungen und bei minutenlanger Belichtung bemerkbar. In der Regel bricht das Spektrum gegen das kurzwellige Ende steil ab. Die Übergangszone ist meist nur 5—10 $\mu\mu$ breit, das heißt, bei der angewandten Dispersion und einer Länge des Spektrums von 200—400 $\mu\mu$ = 8 cm ungefähr 1 mm. In jenen Fällen, wo der Übergang allmählich erfolgt, kann man vielleicht auf eine Verunreinigung schließen, oder das Spektrum bricht erst bei den kürzesten Wellen ab, so daß die Absorption durch die Gelatine die Erscheinung stört.

Wendet man verdünnte Lösungen an und belichtet relativ lange, so erhält man charakteristische Absorptionsbänder. (Die Didym- und Erbium-Komponenten zeigen diese Erscheinung auch in konzentrierten Lösungen.) Kaliumpermanganat z. B., dessen Spektrum bei 359 $\mu\mu$ steil abfällt, zeigt in starker Verdünnung ein breites Absorptionsband von 359—279 und läßt von da ab die kurzwelligen Strahlen bis 254 $\mu\mu$ wieder durch. Praktischen Wert haben diese Erscheinungen natürlich nur für die seltenen Erden, da hier andere Hilfsmittel versagen (s. S. 296).

Wie man sieht, geben die farblosen Metalle die Spektren der Säuren wieder, daher die Absorption aller Nitrate bis 340. Ähnlich verhalten sich stickstoffhaltende, organische Substanzen, allen voran die Eiweißkörper. Sehr stark absorbiert der farblose Glimmer. Unter sonst gleichen Bedingungen scheint die Durchlässigkeit mit abnehmendem Atomgewichte zuzunehmen. Voraussichtlich geben reine Substanzen als Silikate völlig farblose Gläser, Bleiglas (eisenfrei) läßt 290 leicht, 265 schwierig durch, im Gegensatze zu den bisherigen Anschauungen. Die stark absorbierenden Substanzen geben in starker Verdünnung Absorptionsbänder, die nur zum Teil charakteristisch sind.

Es ist noch zu bemerken, daß ganz unbedeutende Verunreinigungen die Erscheinungen stören können. Werden z. B. die nach dem Oxydverfahren gewonnenen basischen Nitratfraktionen durch Alkalilauge zersetzt und dann in Chloride verwandelt, so kann es trotz größter Sorgfalt vorkommen, daß hinreichende Mengen Nitrat unzersetzt bleiben, so daß die kräftige Absorption des Nitrates das Hauptspektrum überdeckt. Die Chloridlösungen werden daher zweckmäßig aus stark geglühten Oxyden hergestellt.

Als weiteres Beispiel gibt Drossbach den als Lösungsmittel wichtigen Alkohol, welcher in der reinsten Handelsform die kurzen Wellen stark absorbiert, während ein von Kahlbaum bezogener, von höheren Homologen vollständig freier Äthylalkohol sich als optisch farblos erwies.

Während zur Konstatierung der Durchlässigkeit bei hohen Konzentrationen und kurzer Belichtung das durch Eisen und Eisenlegierungen hervorgerufene Linienspektrum genügte, konnte nach vielfachen Versuchen behufs Feststellung von Absorptionsbanden von der Benutzung eines kontinuierlichen Spektrums nicht abgesehen werden. Am weitesten reicht wohl das Anodenkohlenspektrum, leider auch nicht weit über 290 $\mu\mu$ hinaus. Das Auslöschen der Linien ist eine viel zu unsichere Erscheinung. Schwächung kräftiger Linien tritt auch ohne das Vorhandensein eines absorbierenden Mediums auf, schwache Linien können ohne ein solches fehlen. Jedenfalls ist das Resultat stets ein unsicheres. Deshalb begnügte sich Drossbach mit der durch das Kohlenbogenlicht gegebenen Grenze. Exner benutzte nicht die Photographie, sondern einen Fluoreszenzschirm, auf welchem er das Spektrum mit Hilfe eines Rowlandschen Konkavgitters von 4,52 m Radius projizierte. Dies ist eine für Absorptionsspektren geradezu ungeheure Dispersion (Drossbach).

II. Emissionsspektren.

Eines der wichtigsten Resultate der Arbeiten von Kirchhoff und Bunsen[1] war die klare Erkenntnis der Bedingungen für das Auftreten eines charakteristischen Emissionsspektrums: die Verwandlung der zu untersuchenden Substanz in leuchtenden Dampf. Einige seltene Erden zeigen aber auch in fester Form glühend charakteristische Linien und senden, im Vakuum den

[1] Bahr und Bunsen, L. A. 1866, 137, S. 13 u. f.

Thoriumchlorid ab 278; Methylal[illegible] aus, welches sch[illegible]
Äthylalkohol = farblos; Äthyl[illegible] der alte Bunsen-
Aceton 338; Isobutylalkohol [illegible] Kayser[1] vermutet,
275, allmählich bis 250; Allyl[illegible] feste Lösungen handelt.
290; Toluol ab 288 allmählich; [illegible] kommen für unsere
ab 307 allmählich; Mesitylen [illegible]

Vorstehende Zahlen gelten [illegible] Bunsenflamme, welche An-
zentrierte Lösungen und kurze [illegible] nur wenige gefärbte Erden
stanzen waren unverdünnt), [illegible] wofür wir die Bezeichnung
schwanken, ohne daß das Ro[illegible]
Absorption der Nitrate mach[illegible] Elektrizität, welche man
Lösungen und bei minutenla[illegible] zwischen Elektroden der zu
Regel bricht das Spektrum [illegible]
Die Übergangszone ist meist [illegible] umgekehrten Funkens; man nennt
der angewandten Dispersion [illegible] Lösung, wobei diese den positiven
200—400 $\mu\mu$ = 8 cm ungefähr [illegible]
Übergang allmählich erfolgt [illegible] Lichtbogens, den man direkt
unreinigung schließen, oder [illegible] läßt, um in ihn das Material
kürzesten Wellen ab, so d[illegible]
die Erscheinung stört. [illegible] strahlen auf im Vakuum einge-

Wendet man verdünn[illegible] Methode nach neueren Unter-
lange, so erhält man chara[illegible] beschränkte Bedeutung hat.
dym- und Erbium-Kompon[illegible] Emissionsspektrums die Bunsen-
in konzentrierten Lösung[illegible] Lichtbogen, oder die Funken des In-
Spektrum bei 359 $\mu\mu$ steil[illegible] benutzen wir ganz verschiedene
ein breites Absorptions[illegible] steigert sich die Höhe derselben in
die kurzwelligen Strahl[illegible] Mit wachsender Temperatur findet
Wert haben diese Ersch[illegible] im Spektrum zu kürzeren Wellen-
Erden, da hier andere [illegible] noch große Unterschiede in bezug

Wie man sieht, [illegible] der einzelnen Linien eintreten, daß
der Säuren wieder, da[illegible] ratur ganz verschwinden können und
Ähnlich verhalten sich [illegible] daß unter Umständen ein ganz an-
allen voran die Eiweiß[illegible] nur erwähnt und hiermit auf die
Glimmer. Unter sons[illegible] den Meßresultaten der verschiedenen
lässigkeit mit abnehm[illegible] der untersuchten Erden zu ziehen.[3]
sichtlich geben reine S[illegible]
Bleiglas (eisenfrei) läß[illegible] 1900, 1, S. 132.
satze zu den bisheri[illegible] 1900, 1, S. 229; s. auch Lecoq de Bois-
Substanzen geben in [illegible] 37—340.
nur zum Teil charak[illegible] praktischen Resultate spektralanalytischer
[illegible] folgenden Arbeiten: Die ersten genauen

1. Flammenspektren.

alle festen Körper emittieren bei Glühhitze Licht, dessen keine Diskontinuität aufweist. Ausnahmen von dieser wurden von **Bahr** und **Bunsen**[1] zuerst bei der Erbinerde ge-. Dieser Körper gab beim Glühen vorzugsweise Licht Wellenlängen, welches beim Durchgang durch Lösungen der- Erden absorbiert wurde.

Die Erbinerde gibt z. B. beim Glühen in der nichtleuchten- Flamme ein Spektrum mit hellen Streifen, die so intensiv daß man sie zur Erkennung der Erbinerde benutzen kann. glühende Erbinerde leuchtet mit **grünem** Lichte und ist, ihre Temperatur eine bedeutende Höhe erreicht hat, mit grünen Schein in der Flamme umgeben, so daß man an- könnte, daß die Erde sich verflüchtigt und die hellen Spektralstreifen von dem Lichte dieses verflüchtigten Anteiles be- werden; allein es läßt sich leicht beweisen, daß die Erbin- feuerbeständig ist und den grünen Schein nur ihrem un- gewöhnlich großen Emissionsvermögen verdankt. Das Spektrum demnach nicht von dem Dampfe, sondern von der festen glühenden Erde her.

Diese Beobachtung wurde später (a. a. O. S. 17) von denselben Forschern auch an dem Didymoxyd gemacht.

Um dieses leuchtende Spektrum in seiner vollen Intensität erhalten, kamen **Bahr** und **Bunsen** (a. a. O. S. 16) auf die

essungen über die Lage der Linien in den Spektren führte **Kirchhoff** in seiner Abhandlung: Untersuchungen über das Sonnenspektrum und Spektren der chemischen Elemente, Berlin bei Dümmler 1861 — Ce, La; **Watts** Index of Spectra, London bei Gillmann (1872) — Di, La; alén, Mémoire sur la détermination des longeurs d'onde des raies metal- ues, Nova acta Regiae Societ. Scient. Upsaliensis, 1868, (3) **6** — Ce, La, Y, Er, Th; **Lecoq de Boisbaudran**, Spectres Lumineux, Paris bei uthier-Villars, 1874 — Di, Er; **Rand Capron**, Photographed Spectra, ndon bei E. & F. Spon (1877) — Di, Y, Zr — ziemlich wertlos; **Kayser**, Lehrbuch d. Spektralanalyse, Berlin bei Springer, 1883 — Ce, Di, Sm, Sc, Y, Er, Hm, Tm, Gd (Y α), Yb, Th, Zr; Rep. Brit. Assoc. erdeen 1885, p. 288—322; Birmingham 1886, p. 167—204; Wied. An. ibl. 1888, **12**, S. 193—194 — **H. E. Roscoe**, **N. Lockyer**, **Dewar**, **Gibbs**, **Liveing**, **Schuster**, **N. Hartley**, **Abney**, **M. Witts** — nkenspektr. v. Tb, Sm, Y, Yb, Th, Zr; Phosphoreszenzspektren v. Y-, -, Sm-Oxyd.

Kathodenstrahlen ausgesetzt, Fluoreszenzlicht aus, welches scharfe Linien oder Banden enthält. Mithin trifft der alte Bunsensche Satz auf die seltenen Erden nicht zu. Kayser[1] vermutet, daß es sich in beiden Ausnahmefällen um feste Lösungen handelt.

Zur Erzeugung der Emissionsspektren kommen für unsere Zwecke folgende Methoden in Betracht:

1. Einführen der Erden in eine Bunsenflamme, welche Anwendung sehr beschränkt ist, da nur wenige gefärbte Erden ein Linienspektrum geben, wofür wir die Bezeichnung Flammenspektrum wählen wollen.
2. Die Anwendung hochgespannter Elektrizität, welche man zur Erzeugung von Funken zwischen Elektroden der zu untersuchenden Substanz benutzt.
3. Die Anwendung des sog. umgekehrten Funkens; man nennt so den Funken nach einer Lösung, wobei diese den positiven Pol bildet.
4. Die Benutzung des elektrischen Lichtbogens, den man direkt zwischen Kohlenstäben bilden läßt, um in ihn das Material in kleinen Stücken einzuführen.
5. Anwendung von Kathodenstrahlen auf im Vakuum eingeschlossene Substanzen, welche Methode nach neueren Untersuchungen nur sehr beschränkte Bedeutung hat.

Indem wir zur Erzeugung des Emissionsspektrums die Bunsenflamme, den elektrischen Lichtbogen, oder die Funken des Induktionsapparates verwenden, benutzen wir ganz verschiedene Temperaturen[2], und zwar steigert sich die Höhe derselben in der genannten Reihenfolge. Mit wachsender Temperatur findet ein Fortrücken der Hauptenergie im Spektrum zu kürzeren Wellenlängen statt. Daß dabei auch noch große Unterschiede in bezug auf die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Linien eintreten, daß starke Linien niedriger Temperatur ganz verschwinden können und dafür andere neu auftreten, so daß unter Umständen ein ganz anderes Spektrum entsteht, sei nur erwähnt und hiermit auf die Schwierigkeit hingewiesen, aus den Meßresultaten der verschiedenen Forscher Schlüsse auf die Natur der untersuchten Erden zu ziehen.[3]

---

[1] Kayser, Spektroskopie 1900, **1**, S. 132.

[2] Kayser, Spektroskopie 1900, **1**, S. 229; s. auch Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1873, **77**, p. 937—940.

[3] Zusammenstellungen der praktischen Resultate spektralanalytischer Untersuchungen befinden sich in folgenden Arbeiten: Die ersten genauen

1. Flammenspektren.

Fast alle festen Körper emittieren bei Glühhitze Licht, dessen Spektrum keine Diskontinuität aufweist. Ausnahmen von dieser Regel wurden von Bahr und Bunsen[1] zuerst bei der Erbinerde gefunden. Dieser Körper gab beim Glühen vorzugsweise Licht jener Wellenlängen, welches beim Durchgang durch Lösungen derselben Erden absorbiert wurde.

Die Erbinerde gibt z. B. beim Glühen in der nichtleuchtenden Flamme ein Spektrum mit hellen Streifen, die so intensiv sind, daß man sie zur Erkennung der Erbinerde benutzen kann. Die glühende Erbinerde leuchtet mit grünem Lichte und ist, wenn ihre Temperatur eine bedeutende Höhe erreicht hat, mit einem grünen Schein in der Flamme umgeben, so daß man annehmen könnte, daß die Erde sich verflüchtigt und die hellen Spektralstreifen von dem Lichte dieses verflüchtigten Anteiles bedingt werden; allein es läßt sich leicht beweisen, daß die Erbinerde feuerbeständig ist und den grünen Schein nur ihrem ungewöhnlich großen Emissionsvermögen verdankt. Das Spektrum rührt demnach nicht von dem Dampfe, sondern von der festen glühenden Erde her.

Diese Beobachtung wurde später (a. a. O. S. 17) von denselben Forschern auch an dem Didymoxyd gemacht.

Um dieses leuchtende Spektrum in seiner vollen Intensität zu erhalten, kamen Bahr und Bunsen (a. a. O. S. 16) auf die

---

Messungen über die Lage der Linien in den Spektren führte Kirchhoff aus in seiner Abhandlung: Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spektren der chemischen Elemente, Berlin bei Dümmler 1861 — Ce, Di, La; Watts Index of Spectra, London bei Gillmann (1872) — Di, La; Thalén, Mémoire sur la détermination des longeurs d'onde des raies metalliques, Nova acta Regiae Societ. Scient. Upsaliensis, 1868, (3) **6** — Ce, La, Di, Y, Er, Th; Lecoq de Boisbaudran, Spectres Lumineux, Paris bei Gauthier-Villars, 1874 — Di, Er; Rand Capron, Photographed Spectra, London bei E. & F. Spon (1877) — Di, Y, Zr — ziemlich wertlos; H. Kayser, Lehrbuch d. Spektralanalyse, Berlin bei Springer, 1883 — Ce, La, Di, Sm, Sc, Y, Er, Hm, Tm, Gd (Y α), Yb, Th, Zr; Rep. Brit. Assoc. Aberdeen 1885, p. 288—322; Birmingham 1886, p. 167—204; Wied. An. Beibl. 1888, **12**, S. 193—194 — H. E. Roscoe, N. Lockyer, Dewar, W. Gibbs, Liveing, Schuster, N. Hartley, Abney, M. Witts — Funkenspektr. v. Tb, Sm, Y, Yb, Th, Zr; Phosphoreszenzspektren v. Y-, Er-, Sm-Oxyd.

Idee, die am Platindrahte haftende schwammige Erde mit nicht zu konzentrierter Phosphorsäurelösung zu tränken und zu glühen; diese Operation wurde so lange wiederholt, als die Deutlichkeit und Schärfe des Spektrums sich noch erhöhten. Fährt man mit der Benetzung durch Phosphorsäure noch weiter fort, so nimmt die Deutlichkeit des Spektrums wieder ab und man erhält zuletzt ein höchst unvollkommenes und schwaches Spektrum. Der Grund dieser Abnahme liegt darin, daß bei einem zu großen Phosphorsäurezusatz die Erde vollständig in phosphorsaures Salz übergeht, welches eine mehr oder weniger durchsichtige geschmolzene oder gefrittete Masse bildet und daher nur ein geringes Emissionsvermögen besitzen kann. Mit einer auf die angegebene Weise behandelten (Absorptionsspektra erzeugenden) Erde erhält man ein Spektrum von außerordentlicher Schönheit, dessen helle Streifen denen des Barytspektrums an Deutlichkeit und Intensität kaum nachstehen.

Lecoq de Boisbaudran[1] wiederholte die Bunsenschen Versuche und fand, daß das Emissionsspektrum der Erbinerde bei einem Zuzatz von Phosphorsäure verschieden von demjenigen der reinen Erbinerde ist. Zum Vergleich diene folgende Tabelle:

Erbinoxyd		Erbinphosphat	
660,9	522,8	691,3	539,1
654,6	520,4	669,4	523,8
649,2	512,3	659,7	520,8
640,4	503,8	652,6	492,8
563,1	491,0	643,2	487,8
551,4	475,6	550,7	456,7
541,3	464,8	546,3	
538,7	456,8		
534,6	450,0		
526,4			

Wenn man gegen die vordere Fläche des Erbinphosphats den zentralen Kegel einer Lötrohrflamme wirken läßt, so daß dieser Teil relativ kälter als die übrige glühende Masse ist, so wird das Spektrum völlig umgekehrt. Das kieselsaure und borsaure Salz zeigen ebenfalls kleine Abweichungen im Spektrum.

Auch Thalén[2] beschäftigte sich mit der Koinzidenz des Emissions- und Absorptionsspektrums der Erbinerde.

[1] Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1873, **76**, p. 1080—1082; J. 1873, **26**, S. 150; Spectres Lumineux, Paris 1874, p. 92—99, Tafel XIV.

[2] Thalén, C. r. 1880, **91**, p. 326.

Vergleicht man die Lichtmaxima der hellen Streifen mit den schwächsten Banden, welche die Absorptionsspektren der Erdlösungen zeigen, so findet man zwischen beiden eine vollständige Koinzidenz.

Das Emissionsspektrum des Didymoxydes enthält nach Bunsens Zeichnung (a. a. O. S. 16) zwei helle Streifen in der Nähe der Sonnenlinien *D* und *E*. Auer v. Welsbach[1] zerlegte bekanntlich später das alte Didym in Praseodym und Neodym, er fand, daß nur dem letzteren ein diskontinuierliches Emissionsspektrum entspricht. Die Zeichnung desselben stimmt im wesentlichen mit derjenigen Bunsens überein, zeigt aber noch eine schwächere Bande im Rot.

L. Haitinger[2] hat hierauf das Verhalten neodymhaltiger Thonerde beim Glühen studiert, und zwar war das verwendete Auersche Neodympräparat nicht nur durch Praseodym, sondern auch noch durch andere Erden (Ytteriterden) verunreinigt.

Zur Untersuchung der Emissionserscheinungen wurden die Oxyde in feinster Verteilung verwendet, wie man sie analog den zur Gasglühlichtbeleuchtung benützten „Strümpfen" durch Imprägnieren von Baumwollgeweben mit den entsprechenden Nitratlösungen und Veraschen erhält (s. Böhm, Das Gasglühlicht).

Das Spektrum eines derartigen in einer Bunsenflamme zum Glühen gebrachten neodymhaltigen Aluminiumoxydes zeichnet sich durch besondere Deutlichkeit aus. Die beiden Hauptbanden im Gelb und Grün, die Haitinger abgebildet hat, stimmen mit Bunsens Zeichnung überein; es treten noch zwei schwächere im Rot und Blau und eine ganz schmale im äußersten Rot hinzu.

Forsling[3] hat das Spektrum eines Cleveschen Neodympräparates (6 Oxalonitratfraktionen) auf diese Weise sichtbar gemacht und folgende Banden gefunden: λ 676,0—640,0, λ 609,5 bis 566,5 und λ 543,5—512,5.

Es ist bemerkenswert, daß Thonerde, die nur 1 $^0/_0$ oder weniger an Neodym enthält, schon deutlich die hellen Streifen erkennen läßt. Neodymoxyd für sich gibt dieselben nur sehr undeutlich, und noch undeutlicher, wenn es vorher lange in der Flamme erhitzt wurde, wodurch es als einer der feuerbeständigsten Körper etwa noch gegenwärtige Verunreinigungen nur verlieren

[1] Auer v. Welsbach, Mhft. Ch. 1885, S. 477.
[2] L. Haitinger, Mhft. Ch. 1891, **12**, S. 362.
[3] Forsling, Bih. K. Vet. Hdl. 1892—1893, **18**, Afd. I, Nr. 4, p. 24.

nkles Band, dessen Begrenzung gegen Rot hin mit der *D*-Linie sammenfällt. Neodymmagnesiumoxyd zeigt ein ganz ähnliches ind auf der entgegengesetzten Seite der *D*-Linie, also gegen Rot n verschoben.

Leider sind die Absorptionsspektra dieser Körper nur schwer beobachten. Vergleicht man das Emissionsspektrum des ühenden Neodymaluminiumoxydes mit dem Absorptionsspekum einer sehr langen Schicht konzentrierter Lösung von Neodymnmonnitrat, so sieht man leicht, daß es nicht die Umkehrung nes darstellt.

Beobachtet man beide Spektra zu gleicher Zeit mittels eines ektroskops von geringer Dispersion, so drängt sich vielmehr icht der Gedanke auf, daß dieselben der Art nach gleich und e hellen Streifen beider nur gewissermaßen in einem anderen aßstabe projiziert seien. Dieses stünde im direkten Widerspruch der geltenden Ansicht, und Haitinger sagt selbst, daß er ich weit entfernt ist, auf Grund obiger vereinzelter, vielleicht ıfälliger Analogie die geäußerte Möglichkeit für irgend begründet nzustellen.

Immerhin scheint es interessant zu sein, bei Untersuchungen on Absorptionsspektren nicht nur Wert auf die Maxima der bsorptionen, sondern auch auf die Lage der hellsten Streifen ei Anwendung sehr langer absorbierender Schichten zu legen. aß denselben vielleicht eine gewisse Bedeutung innewohnt, erellt aus folgenden Beobachtungen, die Haitinger (a. a. O.) an eodymhaltenden Leuchtsteinen machen konnte.

Klatt und Lenard[1] hatten nämlich nachgewiesen, daß das on Leuchtsteinen emittierte Licht nur abhängig ist von der Natur iner ganz geringen Menge gewisser in ihnen enthaltener Metalle. o haben sie in den Spektren von Cu, Mn, Bi haltenden Leuchteinen genau bestimmbare Lichtmaxima gefunden. Haitinger a. O.) dehnte diese wichtigen Beobachtungen auf den Einfluß von Neodym aus, um eventuelle Lichtmaxima mit jenen des Emissons der Absorptionsspektrums zu vergleichen.

Zur Darstellung des Leuchtsteines wurde der von Klatt nd Lenard vorgezeigte Weg befolgt, unter Anwendung von $\frac{3}{0{,}000} - \frac{7}{10{,}000}$ Neodymoxyd vom Gewichte des angewandten Kalkes.

[1] Klatt und Lenard, Wied. An. 38, S. 90.

Der erhaltene Leuchtstein zeigt nach Bestrahlung im Sonnenlicht eine mäßig intensive, rosa bis gelbe Phosphoreszenz, die durch gelindes Erwärmen — wie bei allen Leuchtsteinen — sehr lebhaft wird. Die Nüance des Phosphoreszenzlichtes wird dabei fast rein gelb. Im Spektrum derselben kann man unter Benutzung eines lichtstarken Spektroskops außer einer Aufhellung im brechbaren Teile drei gut begrenzte Banden unterscheiden, von denen die rote und gelbe in ihrer Lage genau übereinstimmen mit den hellen Banden eines Absorptionsspektrums ganz konzentrierter Lösung von Neodymsalz in langer Schicht. Es sei noch hervorgehoben, daß Haitinger Kontrolversuche anstellte und die angewandten Materialien ohne Neodymzusatz prüfte, jedoch keine phosphoreszierenden Produkte erhielt.

Thonerde gibt z. B., wenn sie einige Zeit in der Flamme geglüht hat, nur wenig Licht. Durch photographische Aufnahme[1] des Spektrums konnte festgestellt werden, daß dasselbe reich an violetten und ultravioletten (bis $\lambda = 3100$) Strahlen ist. Zusatz von Neodymoxyd, welches für sich geglüht auch nur mäßig leuchtet, erhöht die Totalintensität des sichtbaren Lichtes ganz merklich.[2]

So wie Neodymoxyd wirken noch viele andere Substanzen, zum Teile in einem geradezu erstaunlichen Maße. Es sind diese Beobachtungen in eine Reihe zu stellen mit jenen, welche Auer v. Welsbach an anderen Oxydkombinationen bei der Entdeckung seines Gasglühlichtes machte (s. Böhm, Das Gasglühlicht).

Die Samarerde besitzt ebenfalls ein beträchtliches Lichtemissionsvermögen und zeigt dieselben Erscheinungen, wie sie oben beschrieben wurden. Bettendorff[3] hat unter Phosphorsäurezusatz das Spektrum erzeugt und folgende helle Streifen gemessen:

---

[1] Die Aufnahmen wurden unter Anwendung des Quarzspektrographen von Eder (Denkschrift der kaiserl. Akad. d. Wiss. **57**) gemacht.

[2] Durch photographische Aufnahme konnten auch Lichtmaxima im ultravioletten Teile konstatiert werden. Da aber zum Erhitzen eine Leuchtgasflamme verwendet wurde, deren Lichtmaxima (vgl. Eder a. a. O.) teilweise mit denen des Oxyds zusammenfallen, mußte eine graphische Reproduktion unterbleiben. Der Versuch müßte mit einer Wasserstoffflamme wiederholt werden.

[3] Bettendorff, L. A. 1891, **263**, S. 168—169.

λ μμ	6410—6372	Max.	d.	Helligkeit	bei	λ μμ	6385
„	6012—5940	„	„	„	„	„	6000
„	5650—5562	„	„	„	„	„	5605
„	5021—4880	„	„	„	„	„	4960
„	4810—4594	„	„	„	„	„	4755

Vergleicht man das Spektrum der leuchtenden Samarerde it dem Absorptionsspektrum ihrer Salzlösungen, so zeigt sich, ıß in dem ersteren helle Streifen auftreten, denen keine Ab- rptionsstreifen in letzteren entsprechen, eine Beobachtung, die ahr und Bunsen (a. a. O. S, 18) an der Erbinerde und Hai- nger an der Neodymerde machten, wie wir oben gesehen haben.

Lecoq de Boisbaudran[1] beschrieb bei seinen ersten Unter- ıchungen über Samarskit das Emissionsspektrum des später ımarium genannten Körpers: λ 578, λ 566, λ 489, λ 461 sollten e ungefähren Lagen der Linien bezeichnen.

Thulium besitzt ebenfalls ein Flammenspektrum, s. S. 353.

2. Funkenspektren.

Die leicht herzustellenden Flammentemperaturen genügen ır in sehr wenigen Fällen, wie wir soeben gesehen haben, um missionsspektren zu erzeugen. Wenn es sich um ganz genaue ntersuchungen handelt, wie sie z. B. die Atomgewichtsbestim- ungen erfordern, bei denen man alle Garantien für die Rein- ›it haben muß, so kann man der spektroskopischen Prüfung der missionsspektren nicht genug Rechnung tragen.

Da früher der elektrische Kohlenbogen umständlich herzu- ellen war, so bediente man sich bis vor kurzem fast ausschließ- ch hochgespannter Elektrizität, wie sie namentlich von Induk- onsapparaten geliefert wird.

Die Benutzung der Funken solcher Apparate findet auf veierlei Weise statt, je nachdem man es mit festen oder flüs- gen Substanzen zu tun hat. Hat man feste Substanzen zu ntersuchen, so stellt man die Elektroden, d. h. die Endpunkte er Leitungsdrähte, zwischen welchen der Funke überspringt, irekt aus den Substanzen her; jeder überspringende Funke reißt ann kleine Teilchen der Elektroden ab und verwandelt sie in- ›lge seiner hohen Temperatur in leuchtenden Dampf. Diese nwendungsform kommt für die seltenen Erden nicht in Betracht,

[1] Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1879, **88**, p. 323.

da die Oxyde und Salze nicht leiten. Dafür kann man aber **Flüssigkeiten** anwenden: man verbindet die negative Elektrode mit der Flüssigkeit, die zweite stellt man ihr gegenüber — dann springen die Funken von der Flüssigkeit zu der zweiten Elektrode über, wodurch Teilchen der Flüssigkeit in leuchtenden Dampf verwandelt werden.

Hierbei ist aber folgendes zu beachten: läßt man die Funken zwischen festen Elektroden, z. B. von Eisen, überspringen, so enthält der Funke glühende Eisendämpfe; außerdem erhitzt aber der Funke auch die umgebende Luft, so daß man neben dem Eisenspektrum auch das Luftspektrum, also das Spektrum von Stickstoff und Sauerstoff erhält. Zur Untersuchung von Salzen kann man auch die Salze lösen und mit der Lösung feste Elektroden, am besten aus Platin, befeuchten. Bunsen[1] nahm als Elektroden kleine besonders gereinigte Kohlenstückchen, Thalén (s. S. 380) Aluminium.

Es würde zu weit führen, wollte man hier alle Methoden und die für eine Untersuchung in Betracht kommenden Einzelheiten besprechen. Da die Spektralanalyse heute ein Spezialgebiet ist, so sei auf „Die Spektroskopie" von Kayser verwiesen, welches Werk jede gewünschte Auskunft gibt.

Viele Linien der seltenen Erden finden sich auch im Sonnenspektrum, so z. B. fanden Young[2] Ce, Er, Y, La, Di, Rowland[3] Zr, Th, Y, Di, Lohse (a. a. O.), Exner und Haschek[4] sämmtliche Didymlinien.

Das ultraviolette Funkenspektrum der seltenen Erden ist in neuerer Zeit von Lohse,[5] Exner und Haschek (veröffentlicht in den Sb. W.) gemessen worden.

Die im folgenden wiedergegebenen Hauptlinien der Funkenspektren sind den Tabellen von Exner und Haschek (bei Deuticke, 1902) entnommen.

Die Messungen von Exner und Haschek umfaßen den

[1] Bunsen, Pg. A. 1875, **155**, S. 250—251.

[2] C. A. Young, Am. J. Sc. 1872, (3) **4**, p. 356—362; J. 1872, **25**, S. 147.

[3] H. A. Rowland, Phil. Mag. 1893, (5) **36**, p. 49—75.

[4] Exner und Haschek, Sb. W. Kl. IIa **108**, S. 1088.

[5] Lohse, Sb. B. 1897, **12**; Publikat. d. Astrophysik. Observator. z. Potsdam, 1902, Nr. 41, **12**, S. 111; Wied. An. Beibl. 1902, **26**, S. 1064 — sehr kurz ref.

Wellenlängenbereich vom äußersten Ultraviolett bis λ 4700 A.E., während Lohses Messungen von 4000—4700 A.E. gehen.

Die Intensitätsskala schließt sich an die Rowlandsche an. Es werden bezeichnet mit 1 die schwächsten Linien, die höheren Intensitäten dann steigend bis 10 und weiter mit 15, 20, 30, 50, 100, 200, 500 und 1000.

Zur Charakterisierung der einzelnen Linien dienen die folgenden Zeichen:

+ bedeutet unscharf,
d „ doppelt,
br „ breit,
u „ umgekehrt,
r „ unscharf nach Rot,
v „ unscharf nach Violett.

Um aber unrichtige Vorstellungen zu vermeiden, darf nicht außer acht gelassen werden, daß Exner und Haschek für ihr tabellarisches Werk meistens andere Materialien verwendeten als zu ihren Arbeiten, die in den Wiener Sitzungsberichten veröffentlicht wurden. Daher werden die Wellenlängen der Tabellen nicht immer mit denjenigen aus den Sitzungsberichten übereinstimmen.

1. Cer.

Das Funkenspektrum des Cers hat Thalén[1] durch die Chlorverbindung erhalten, Kirchhoff[2] hatte Cerlinien im Sonnenspektrum nabchgewiesen.

Brauner[3] untersuchte auch das Funkenspektrum des Cers.

In dem Intervall von 4000—4700 A.E. wurde es von Lohse (a. a. O.), hierauf von Exner und Haschek[4] der ultraviolette Teil vollständig gemessen; verwendet wurde eine wäßrige Lösung von Ceroammonnitrat (verunreinigt mit La, Pr und Nd) auf Gaskohle, die Zahl der Linien betrug 1300, von denen die Hauptlinien die folgenden sind:

3801,71	8	4137,78	9	4186,71	10
4012,58	10	4150,09	10	4296,88	8
4133,98	10	4165,75	10	4460,38	8

[1] Thalén, Mém. sur la Déterm. . . . 1868 s. S. 365, Fußnote; An. Chim. 1869, (4) **18**, p. 238.
[2] Kirchhoff, 1861 s. S. 365, Fußnote.
[3] Brauner, Mhft. Ch. 1882, **3**, S. 1.
[4] Exner und Haschek, Sb. W. 1899, Kl. IIa, **108**, S. 1074—1084.

2. Lanthan.

Das Lanthan ist zuerst von Kirchhoff[1] und Thalén 1868[2] sehr unrein, 1873 von letzteren[3] möglichst rein[4], ferner von Bunsen[5] untersucht worden. Hierauf beschrieben Bettendorff[6], Forsling[7] und Crookes[8] das Emissionsspektrum. Über den seinerzeit durch λ 4333,5 hervorgerufenen Irrtum s. Bd. I, S. 30.

In dem Intervall von 4000—4700 A.E. wurde das Funkenspektrum des Lanthans von Lohse (a. a. O.) und der ganze ultraviolette Teil von Exner und Haschek[9] gemessen. Das Spektrum ist durch zahlreiche starke Linien ausgezeichnet, die im folgenden wiedergegeben sind und leicht den Nachweis des Lanthans gestatten. Die Intensitätsverhältnisse der den Elementen dieser Gruppe gemeinsamen Linien sind jedoch derartige, daß man nicht nur an wechselseitige Verunreinigungen denken kann, sondern mit einiger Wahrscheinlichkeit die Existenz weiterer Elemente annehmen muß. Als Beispiel hierfür geben Exner und Haschek die folgenden Linien aus Lanthan, Neodym und Praseodym:

Lanthan		Neodym		Praseodym	
λ	i	λ	i	λ	i
3791,02	50	3791,00	1	3790,99	3
3794,99	50	—	—	3794,95	3
3835,29	5	3835,33	1	—	—
3849,20	10	3849,17	1	3849,17	3
3886,51	15	—	—	3886,49	1
3995,91	5 r	—	—	3995,91	5
4031,86	20	4031,90	10	4031,87	7
4043,18	20 r	4043,21	2	—	

[1] Kirchhoff, 1861, s. S. 365, Fußnote.

[2] Thalén, 1868, s. S. 365, Fußnote.

[3] Thalén, K. Vet. Ak. Hdl. 1873, **12**, Nr. 4, p. 16—24; Jour. de Phys. 1874, **4**, p. 33—38.

[4] Cleves Präparat, s. C. r. 1882, **95**, p. 33.

[5] Bunsen, Pg. An. 1875, **155**, S. 230—255 u. 366—384.

[6] Bettendorff, L. A. 1890, **256**, S. 159—170; Wied. An. Beibl. 1890, **14**, S. 900—901 — kurz ref.

[7] Forsling, Bih. K. Vet. Hdl. 1897, **23**, Afd. I, Nr. 5, p. 18; Wied. An. Beibl. 1899, **23**, S. 484 — sehr kurz ref.

[8] Crookes, Proc. Lond. 1899, **65**, 237.

[9] Exner und Haschek, Sb. W. 1899, Kl. IIa, **108**, S. 1085—1087.

Nach diesem Verhalten des Lanthanspektrums würden die schon früher von Auer v. Welsbach, Brauner und Schützenberger ausgesprochenen Vermutungen einer Zerlegbarkeit des Lanthans weitere Stützen erhalten.

Die Zahl der Linien beträgt 215, wovon die Hauptlinien die folgenden sind:

3171,79	20 *	(3794,95)	3	4031,86	20
3517,26	50 r*	3794,99	50	4043,18	20 r
3759,33	20	3871,89	20	4086,90	20
(3790,99)	3	3949,22	50	4123,39	30 r
3791,02	50	3988,66	30	4287,09	20

3. Didym.

Die Linien von Didyms sind zuerst von Kirchhoff[1] an mit Lanthan verunreinigten Präparate bestimmt, dann hat Thalén[2] 1868 ebenfalls mit einem unreinen, 1873 jedoch mit einem reinen Cleveschen Präparat Messungen ausgeführt.[3] Bunsen[4] gibt eine Zeichnung des Spektrums, welche Funken von Didymchlorid erzeugen. Nachdem Cleve sein Didympräparat weiteren Trennungsprozessen unterworfen hatte, untersuchte Thalén[5] nochmals das Funkenspektrum und stellte die Resultate von 1873 und 1883 gegenüber.

Als Auer v. Welsbach das Didym zerlegt hatte, fand Crookes,[6] daß Yttrium beim Fraktionieren das Phosphoreszenzspektrum änderte, das Funkenspektrum jedoch unverändert blieb, während Auer v. Welsbach gefunden haben will, daß bei einer Zerlegung des Didyms in seine verschiedene Absorptionsspektra liefernden Bestandteile auch die Funkenspektra sich ändern. Forsling[7] und Lohse (a. a. O.) untersuchten ebenfalls das Funkenspektrum des Didyms.

[1] Kirchhoff, 1861, s. S. 365 (Fußnote).

[2] Thalén, 1868 s. S. 365 (Fußnote).

[3] Thalén, K. Vet. Ak. Hdl. 1873, **12**, Nr. 4, p. 16—24.

[4] Bunsen, Pg. A. 1875, **155**. S. 381.

[5] Thalén, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1883, Nr. 7, p. 5—14, Journ. de Phys. 1883, (2) **2**, p. 446—449 — unvollständige Wiedergabe.

[6] Vgl. M. Thompson, Nat. 1887, **36**, p. 115; Wied. An. Beibl. 1888, **12**, S. 195.

[7] Forsling, Bih. K. Vet. Hdl. 1897, **23**, Afd. I, Nr. 5, p. 18; Wied. An. Beibl. 1899, **23**, S. 484 — kurz ref.

4. Neodym.

Auer v. Welsbach[1] hat nur die Funkenspektren der beiden Didymkomponenten im sichtbaren Teil beobachtet und auch die Hauptlinien gezeichnet, jedoch mit einem sehr unvollkommenen Apparat und ohne Angabe von Wellenlängen. Lohse hat das Funkenspektrum des Didyms zwischen $\lambda = 4000-4700$ A.E. gemessen. Lohse, Exner und Haschek konnten im Sonnenspektrum sämtliche Didymlinien nachweisen. Das ganze Spektrum des ultravioletten Teiles der Didymkomponenten haben Exner und Haschek gemessen.[2]

Für das Neodym- und Praseodymspektrum, ebenso auch für das Cerspektrum ist die relative Armut an Linien im äußersten Ultraviolett, sowie die Anhäufung derselben gegen das sichtbare Spektrum zu, charakteristisch. Beiden ist eine große Zahl von Linien gemeinsam und beide scheinen auf der Sonne in beträchtlichen Quantitäten vorhanden zu sein. Auch hier zeigt sich wieder das merkwürdige Verhalten, daß nicht nur starke Linien des einen Elementes als schwache des zweiten auftreten, woraus man natürlich auf wechselweise Verunreinigung schließen muß, sondern es treten auch starke und schwache Linien in beiden Spektren mit gleicher Intensität auf, so daß man hier wieder das Vorhandensein noch unbekannter Elemente vermuten muß. Exner und Haschek geben dafür folgende Zahlen als Beispiel und bemerken, daß diese Linien weder im Cer, noch im Lanthan vorkommen.

Neodym		Praseodym	
λ	i	λ	i
3645,83	2	3645,81	7
3762,03	1	3762,02	5
385292	1 +	3852,93	6
3863,52	8	3863,55	2
3951,31	8 *r*	3951,33	2
3953,61	5	3953,63	8
4012,40	10	4012,37	1 +
4051,31	6	4051,31	6
4061,28	10	4061,29	1
4297,97	5	4297,98	8

[1] Auer v. Welsbach, Sb. W. 1885, **92**, S. 318—331; Mhft. Ch. 1885, **6**, S. 477—491.

[2] Exner und Haschek, Sb. W. 1899, Kl. IIa, **108**, S. 1088—1106.

Es ist zu bemerken, daß das untersuchte Neodym mit La, ınd Pr verunreinigt war. Die Linienzahl beträgt 2007, wodie Hauptlinien die folgenden sind:

3863,52	8	4109,62	8	4303,77	10
3911,31	7	4135,47	7	4314,65	8
3941,68	8	4156,30	10	4351,41	8
3951,31	8 r	4177,50	10	4358,34	8
4012,42	10	4247,52	8	4446,58	8
4031,93	10	4252,61	7	4451,75	10
4061,26	10	4282,68	8	4463,19	10
4109,22	6	4284,69	7		

5. Praseodym.

S. Forsling[1] hat für das Emissionsspektrum Praseodymsalze verschiedener Reinheit, sowie Didym- und Lanthansalze bet. Dadurch wurde es möglich, die Linien der verschiedenen ›indungen zu unterscheiden. Die Spektrallinien des Praseos sind in Tabelle I der Originalabhandlung aufgeführt. Frak- 14 und 13 daselbst sind reine Praseodympräparate, Frak- 7 ist lanthanhaltig. In Tabelle II sind Linien aufgeführt, ıur im Praseodymspektrum gefunden worden sind, alle von ıger Intensität.

Da das Präparat (dargestellt von v. Scheele) einen sehr hohen heitsgrad besessen hat, seien die darin gefundenen Linien genannt:

Wellenlängen	Intensität		
	Fraktion Nr. 14	Fraktion Nr. 13	Fraktion Nr. 7
4406,0	3	3	4
4371,7	3	3	3
4355,3	4	4	4
4280,6	4	4	4
4191,9	4	4	5
4172,0	4	4	4
4148,7	4	4	4
4146,3	4	4	4
4120,1	4	4	4
4114,0	4	4	5
4098,6	4	4	5
3946,0	4	4	4

[1] S. Forsling, Bih. K. Vet. Hdl. 1897, **23**, Afd. I, Nr. 5, p. 15—20; l. An. Beibl. 1899, **23**, S. 484 — kurz ref.

Exner und Haschek[1] haben das Funkenspektrum eines Cleveschen Praseodympräparates (verunreinigt durch La und Nd) gemessen. Die Zahl der Linien beträgt 1544, wovon die Hauptlinien die folgenden sind:

[illegible]	5	4063,00	8	4223,20	15
3816,23	8	4082,10	5	4225,54	15
3877,38	10	4100,89	15	4241,28	10*d*?
3908,54	5	4118,63	10	4305,99	10*d*?
3982,25	6	4143,28	10	4368,52	8
3989,86	5	4164,36	8	4409,01	10
4008,90	8	4179,60	10*r*	4429,41	15
4033,02	6	4189,70	10 *r*	4496,63	10
4056,69	8 *r*	4206,81	15	4510,33	10

Die Linien sind sämtlich andere, als die von Forsling angegebenen.

6. Samarium.

Exner und Haschek[2] haben das ultraviolette Funkenspektrum eines Cleveschen Samariumpräparates untersucht.

Exner und Haschek schlossen aus der Existenz zahlreicher Koinzidenzen von Samarium- und Gadoliniumlinien auf das Vorhandensein eines gemeinsamen dritten Körpers, gegen welche Schlußweise Demarçay[3] die Vermutung aussprach, daß das untersuchte Material von ungenügender Reinheit war. Exner und Haschek[4] fanden auch bei einer Revision, daß ihr Samarium außerordentlich stark mit Gadolinium verunreinigt war, so daß die meisten der gemeinsamen Linien dem Gadolinium angehörten.

Gemessen wurden 1965 Linien, wovon die Hauptlinien die folgenden sind:

3592,76	5	4188,30	5	4391,05	10
3670,99	5	4203,20	6	4424,52	10
3739,30	5	4236,91	5	4434,50	8
4118,70	5	4319,12	8	4467,49	10

Den sichtbaren Teil des Spektrums hat Lecoq de Boisbaudran[5] zum ersten Male gemessen. Später fand dieser Forscher[6],

[1] Exner und Haschek, Sb. W. 1898, Kl. IIa, **108**, S. 1106—1119.
[2] Exner und Haschek, Sb. W. 1900, Kl. IIa, **109**, S. 105—122.
[3] Demarçay, C. r. 1900, **131**, S. 995—998; Wied. An. Beibl. 1901, 25, S. 193—194.
[4] Exner und Haschek, Sb. W. 1901, Kl. IIa, 110, S. 504—505.
[5] Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1879, 1, **88**, p. 322—324; J. 1879, S. 244.
[6] Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1885, **100**, p. 607; J. 1885, 1, 36, S. 318.

aß die vier Linien 578, 566, 489 und 461 nicht dem Sm anehören, sondern von Gadolinium herrühren, welches schwer von amarium zu trennen ist.

Das Funkenspektrum eines Cleveschen Samariumpräparates at Thalén[1] gemessen, ebenso hat Bettendorff[2] das Funkenpektrum eines verhältnismäßig sehr unreinen Samariumpräparates n sichtbaren Teil gemessen.

7. Scandium.

Von einem Nilsonschen Scandiumpräparat haben Exner id Haschek[3] das ultraviolette Funkenspektrum bestimmt. Das pektrum ist linienarm, aber ausgezeichnet durch starke und arakteristische Linien. Die Zahl der letzteren beträgt 131, ovon die Hauptlinien die nachstehenden sind:

2552,49	8	3567,86	20	3651,96	20
2699,14	10	3572,71	50	4247,02	100
2734,12	7	3576,52	30	4314,32	30
3353,88	20	3581,15	20	4321,01	20
3369,10	10	3613,96	100	4325,24	20
3372,30	10	3630,86	100	4374,70	20
3535,88	15	3642,93	50	4400,64	20
3558,72	20	3645,46	15	4415,85	15

Im Sonnenspektrum fand Rowland viele Scandiumlinien.

Im sichtbaren Teil hat Robert Thalén[4] das Funkenspektrum s Sc gemessen. Es wurde Scandiumchlorid von verschiedener arstellung untersucht, und zwar sowohl aus Euxenit (dargestellt n Nilson), als auch aus Gadolinit und Keilhauit (dargestellt n Cleve); beide ergaben genau dasselbe Resultat, erwiesen sich so als vollkommen identisch. Die Zahl der Linien betrug über)0. Das Scandiumspektrum zeigte eine große Anzahl Linien

[1] Thalén, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1883, Nr. 7, p. 5—14; Jour. de Phys. 383, (2) **2**, p. 446—449; Wied. An. Beibl. 1883, **7**, S. 993—895.

[2] Bettendorff, L. A. 1891, **263**, S. 171.

[3] Exner und Haschek, Sb. W. 1900, Kl. IIa, **109**, S. 103—104.

[4] Rob. Thalén, C. r. 1880, 2, **91**. p. 45—48; Wied. An. Beibl. 1880, , S. 787—789; C. C. 1880, **33**, S. 212; K. Vet. Ak. Hdl. 1881, Nr. 6, 13—15; s. auch Nilson, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1879, **36**, p. 47—51; /ied. An. Beibl. 1880, **4**, S. 42; C. r. 1879, **88**, p. 645—648; C. C. 1879, 355—356; Ber. 1879, **12**, 1, S. 554—557; ferner: Jour. de Phys. 1883,) **2**, p. 35; Ber. 1883, **16**, 1, S. 776; C. C.1880, **11**, S. 564.

mittlerer Intensität im Orange und Indigo, während im gelben, grünen und blauen Teil eine Anzahl sehr feiner, aber glänzender Linien vorhanden waren, die mehrere besondere Gruppen bildeten.

8. Terbium.

Terbium konnten Exner und Haschek[1] in keinem der von ihnen untersuchten Präparaten nachweisen, was zu Zweifeln an dessen Existenz führen könnte, um so mehr als das seinerzeit von Roscoe und Schuster[2] angegebene Terbiumspektrum nach Exner in allen Linien mit solchen des Samariums und Gadoliniums übereinstimmt, das Material also wohl ein Gemisch dieser beiden Erden war. Alle von Exner und Haschek untersuchten dunkelbraunen Oxyde erwiesen sich gleichfalls als Gemische von Holmium, Gadolinium und Samarium.

Lecoq de Boisbaudran hat sich bekanntlich viel mit den Terbinerden beschäftigt und andere Elemente dieser Gruppen mit Z bezeichnet, so daß auch hierauf verwiesen sei.[3]

9. Gadolinium.

Das Gadoliniumspektrum ist zuerst von Lecoq de Boisbaudran[4] studiert und beschrieben worden. Hierbei ist zu bemerken, daß zwei hervorragende Forscher, Thalén (s. Benedicks) und Bettendorf[5] kein Spektrum erhalten konnten. Die Ursache ist in der verschiedenartigen Versuchsanordnung zu finden. Thalén benutzte Aluminiumpole, welche mit einer Chloridlösung bestrichen wurden. Bei der Benutzung eines Saletschen Rohres in Verbindung mit einem Induktorium mit langer Drahtspirale erhält man, was Benediks[6] bestätigt, ohne Schwierigkeiten ein schönes

---

[1] Exner und Haschek, Sb. W. 1901, Kl. IIa, **110**, S. 507.

[2] Roscoe und Schuster, Jour. Chem. Soc. **61**; Ber. **15**, S. 1280; Wied. An. Beibl. 1882, **6**. S. 790; Ber. 1882, **15**, S. 1280: s. auch Thalén, Oefv. K. Vet. Fhdl. 1883. Nr. 7, p. 5—14; Jour. de Phys. 1883, (2) **2**, p. 446—449; Wied. An. Beibl. 1883, **7**, S. 893—895.

[3] Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1886, **102**, p. 153—155; Demarçay, C. r. 1900, **131**, p. 387—389 — Erden Γ, Δ und Θ — zwei Linien sollen der Erde Ω und mehrere Linien der Erde Θ angehören.

[4] Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1890, **111**, p. 472—474; Wied. An. Beibl. 1891, **15**, S. 106 — kurz ref., s. auch C. r. 1886, **102**, p. 153.

[5] Bettendorff, L. A. 1892, **270**, S. 383.

[6] Benediks, Z. an. 1900, **22**, S. 401—402.

Spektrum, welches aus Bändern und leuchtenden Linien besteht. Dieses Spektrum ist nach Lecoq de Boisbaudren ein prachtvolles und gehört zu den schönsten, welche überhaupt zu sehen sind, wenn man sich einer Demarçayschen Iuduktionsrolle mit kurzer Drahtspirale bedient und die Pole soweit als möglich von einander entfernt. Mit kurzem Polabstande bekommt man ein anderes, nur aus hellen, distinkten Linien bestehendes Spektrum.

Demarçay[1] teilte 1896 wenige Gd-Linien im violetten Teil des Spektrums mit und beschrieb einige Jahre darauf[2], als es ihm gelungen war, mit Hilfe der neueren Trennungsmittel reine Gadolinerde darzustellen, das Funkenspektrum im sichtbaren Teile.

Exner und Haschek[3] haben das ultraviolette Funkenspektrum eines Marignacschen und Cleveschen Gadoliniumpräparats untersucht. Das Spektrum ist sehr linienreich wie dasjenige des Samariums (s. oben). 1476 Linien wurden beobachtet, alle sollten jedoch nicht dem Gd angehören.

Als Hauptlinien werden bezeichnet:

2628,22	10	3545,95	10	3768,54	20
2904,84	10	3549,51	10	3782,51	12
2955,62	10	3585,10	10	3796,58	10
3350,66	10	3646,32	12	4130,55	10
3358,80	8	3712,89	10	4184,48	10
3362,41	10	3719,62	10	4251,94	10
3422,65	15	3743,60	10	4342,39	10

10. Yttrium.

Das ultraviolette Funkenspektrum des Yttriums wurde zuerst von Lohse (a. a. O.) zwischen $\lambda = 4000$ und 4500 A. E., hierauf von Exner und Haschek[4] gemessen. Das untersuchte Präparat stammte von Merck und war sehr verunreinigt, die Zahl der Linien im Spektrum betrug 523. Da die anderen von Exner und Haschek untersuchten seltenen Erden von ziemlich großer Reinheit waren, konnten die den Verunreinigungen des Yttriums angehörenden Linien leicht eruiert werden. Das Yttriumspektrum zeichnet sich durch viele starke und charakteristische Linien aus, die im folgenden wiedergegeben sind:

[1] Demarçay, C. r. 1896, **122**, p. 728.
[2] Demarçay, C. r. 1900, **131**, p. 343—345.
[3] Exner und Haschek, Sb. W. 1899, Kl. IIa, **108**, S. 1123—1129.
[4] Exner und Haschek, Sb. W. 1900, Kl. IIa, **109**, S. 122—135.

2367,30	20	3602,12	20	3788,88	30
2414,78	15	3611,19	30	3833,10	20
2817,14	30	3628,89	10	3950,51	20 r
2946,15	20	3633,28	30	3982,75	20 r
3242,49	20	3664,76	20	4177,68	50
3328,11	20	3710,41	100	4309,81	20
3549,21	20	3774,51	100	4375,11	100 u
3600,90	50				

Das Spektrum des sichtbaren Teiles hat Rob. Thalén[1] von Bahrschen und Cleveschen Yttriumpräparaten gemessen. Die erste Beschreibung des Funkenspektrums gab R. Bunsen.[2] Das Yttriumspektrum (mit einem besonders konstruierten Funkenapparat erhalten) bildete Auer v. Welsbach ab.[3]

11. Erbium.

Das ultraviolette Erbiumspektrum ist zum ersten Male von Exner und Haschek gemessen worden. Lohse (a. a. O.) hat zwar eine Messung desselben versucht, ist aber wegen Unreinheit der Präparate (Merck) zu keinem Resultat gekommen. Mit einem von Merck bezogenen Präparat war es anfangs Exner und Haschek[4] nicht besser ergangen, indem das Spektrum desselben sich mit dem des Merckschen Yttriums als fast identisch erwies. Ein Clevesches Erbiumpräparat, das nur Spuren von Yb, Y und La enthielt, zeichnete sich durch eine Anzahl (1560) scharfer Linien aus, von denen die charakteristischen die folgenden sind:

2396,52	5	3499,29	10	3906,51	10
2698,48	5	3599,93	7	3974,83	5
3122,80	5	3616,70	7	4055,61	5
3230,73	5	3646,10	7	4143,10	5
3264,98	5	3692,80	10	4252,12	5
3316,55	5	3707,70	5	4419,81	8
3372,91	10	3729,69	5	4500,93	6
3385,26	7	3830,69	6	4675,78	6

[1] Thalén, K. Vet. Ak. Hdl. 1873, **12** (2), Nr. 4, p. 11—15; Jour. de Phys. 1875, **4**, S. 33—38 — nicht alle Linien genannt; Bull. chim. 1874, (2) **22**, p. 350 — sehr kurz ref.

[2] R. Bunsen, Pg. A. 1875, **155**, S. 381 — mit Abbildung.

[3] Auer v. Welsbach, Mhft. Ch. 1884, **5**, S. 10.

[4] Exner und Haschek, Sb. W. 1899, Kl. IIa, **108**, S. 1129—1143.

Das sichtbare Funkenspektrum hat Rob. Thalén[1] von Bahrschen und Höglundschen Erbiumpräparaten gemessen. 1880 wiederholte Rob. Thalén seine Untersuchungen[2] mit einem Cleveschen Erbiumpräparat, wobei es sich ergab, daß nur drei der früher an (von Höglund dargestelltem) Erbium beobachteten Linien wiedergefunden wurden, dagegen eine ganze Reihe völlig neuer, s. Ytterbium. Die erste Beschreibung des Funkenspektrums rührt von Bunsen her (s. Yttrium).

12. Holmium.

Exner und Haschek[3] haben das ultraviolette Funkenspektrum eines relativ sehr reinen Holmiumpräparates (Darsteller: Langlet) gemessen, dessen Absorptionsspektrum bereits von Forsling (s. S. 351) bestimmt worden war. Die spektrale Untersuchung ergab als Verunreinigung Y und Er, die Zahl der Linien betrug 1905.

Es ist zu bemerken, daß die von Demarçay[4] dem Elemente Γ (vielleicht Tb), sowie die dem Elemente Δ zugeschriebenen Linien sich alle im Spektrum des Langletschen Holmiumpräparates fanden, jedoch waren die Linien Γ schwach, die Linien Δ stark vorhanden, so daß wohl eine gewisse Trennung dieser Körper voneinander, jedoch keine vollständige Abscheidung eingetreten war. Ein von Haitinger stammendes Holmiumpräparat enthielt Y, Er, Sm und Gd als Verunreinigung im Spektrum.

Die charakteristischen Linien des Holmiums sollen nach Exner und Haschek die folgenden sein:

3308,99	5	3536,15	6	3944,90	10
3385,18	5	3550,38	5	3978,73	8
3445,72	5	3645,51	6	4000,61	10
3494,63	5	3694,99	5	4078,12	8
3524,16	7	3891,16	8	4103,48	6
3531,88	10	3898,71	8		

[1] Thalén, K. Vet. Ak. Hdl. 1873, **12** (2), Nr. 4, p. 11—15; Jour. de Phys. 1875, **4**, p. 33—38 — nicht alle Linien genannt; Bull. chim. 1874, (2) **22**, p. 350 — sehr kurz ref.

[2] Thalén, C. r. 1880, 2, **91**, p. 326—328; Wied. An. Beibl. 1881, **5**, S. 122; K. Vet. Ak. Hdl. 1881, Nr. 6, p. 16—18; Jour. de Phys. 1883 (2), **2**, p. 35—40 — ohne Kürzung; C. C. 1880, **33**, S. 210—211.

[3] Exner und Haschek, Sb. W. 1901, Kl. IIa, **110**, S. 487—504.

[4] Demarçay, C. r. 1900, **131**, p. 387.

13. Thulium.

In der von Exner und Haschek[1] untersuchten Endfraktion, die Yb, Er und Y enthielt und im Absorptionsspektrum schwache Thuliumstreifen aufwies, waren unzweifelhaft dem Thuliumspektrum zuzuschreibende Linien nicht zu finden. Ob Thulium bei der Abscheidung der Yttererden im Rohmaterial zurückgeblieben oder überhaupt nur in nicht nachweisbaren Mengen vorhanden war, muß unentschieden bleiben.

Im sichtbaren Teile des Funkenspektrums hat Thalén einige Linien bestimmt, im ultravioletten Teile konnten Exner und Haschek[2] an einem Cleveschen Präparat die Hauptlinien messen. Da man bisher Thulinerde nicht rein abscheiden konnte, so stellen die Thuliumpräparate nur Anreicherungen dieser Erde dar und sind meistens durch Erbium und Ytterbium stark verunreinigt.

3020,71	5	3462,36	5	3761,50	5
3131,39	6	3700,40	5	3848,17	7
3425,25	5	3701,52	5	4242,31	4

Den sichtbaren Teil des Funkenspektrums hat Rob. Thalén[3] gemessen. Im Funkenspektrum, für welches die Lösungen der Nitrate angewendet wurden, finden sich wie im Absorptionsspektrum zwei Bänder, von welchen das eine breite und sehr glänzende mit dem dunkelsten der Absorptionsbänder ($\lambda = 684{,}0$) übereinstimmt. Das andere liegt im Blau ($\lambda = 4760$) und fehlt im Absorptionsspektrum. Andererseits sieht man keine Spur von dem glänzenden Spektrum, was dem oben erwähnten dunklen ($\lambda = 465{,}0$) entspräche, während dasselbe in dem Erbiumspektrum hell auftritt. Es ist demnach zweifelhaft, ob das Absorptionsband $\lambda = 465{,}0$ dem Thulium angehört.

---

[1] Exner und Haschek, Sb. W. 1901, Kl. IIa, **110**, S. 507.

[2] Exner und Haschek, Sb. W. 1901, Kl. IIa, **110**, S. 964—966.

[3] Rob. Thalén, C. r. 1880, 2, **91**, p. 376—378; Wied. An. Beibl. 1880, **4**, S. 789; K. Vet. Ak. Hdl. 1881, Nr. 6, p. 19—21; Jour. de Phys. 1883 (2), **2**, p. 35—40 — ohne Kürzung; Ber. 1883, **16**, 1, S. 776; C. C. 1880, **33**, S. 210—212.

14. Ytterbium.

Exner und Haschek[1] haben das ultraviolette Spektrum eines Nilsonschen Ytterbiumpräparates gemessen. Das Spektrum zeigte viele und scharfe Linien. An Verunreinigungen waren möglicherweise Spuren von Y und La vorhanden. Es muß bemerkt werden, daß den Spektren von Y, Er und Yb, in ähnlicher Weise, wie Exner und Haschek in der Cergruppe beobachtet haben, zahlreiche Linien mit gleicher oder angenähert gleicher Intensität gemeinsam sind, und zwar in der Art, daß dieselben je zweien der genannten Elemente mit Ausschluß des dritten, oder allen dreien gleichzeitig zukommen. Daß man es im Ytterbium nicht mit einem einheitlichen Körper zu tun hat, dürfte auch aus dem Umstande hervorgehen, daß von 140 Linien, deren Intensität > 3 ist, im Yttriumspektrum 80 sich wiederfinden, während 60 davon fehlen; unter letzteren sind 5, deren Intensität größer als $i = 6$ ist, obwohl viele schwächere im Y auftreten.

Die Zahl der Ytterbiumlinien beträgt 987. Auf der Sonne scheint Yb vorzukommen. Die Hauptlinien sind die folgenden:

2567,74	10	2911,53	10	3560,90	10
2603,40	10	3005,91	10	3619,99	10
2615,48	15	3289,52	100	3675,23	23
2666,20	15	3397,25	10	3694,35	200
2667,08	15	3454,25	15	3988,16	15
2750,62	10	3472,66	10	4135,24	10
2803,56	10	3478,99	20	4184,41	10
2818,87	10	3554,60	10		

Den sichtbaren Teil haben Rob. Thalén[2] und Lecoq de Boisbaudran[3] gemessen. Bei dem von Nilson dargestellten Chlorid des Ytterbiums ergab es sich, daß nicht nur ein Linienspektrum erschien (im Gegensatz zu den Beobachtungen von

[1] Exner und Haschek, Sb. W. 1899, Kl. IIa, **108**, S. 1143—1151.

[2] Rob. Thalén, C. r. 1880, 2, **91**, p. 326—328; Wied. An. Beibl. 1881, **5**, S. 122; K. Vet. Ak. Hdl. 1881, Nr. 6, p. 16—18; Jour. de Phys. 1883 (2), **2**, p. 35—40 — ohne Kürzung.

[3] Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1879, **88**, p. 1342—1344; Wied. An. Beibl. 1879, **2**, S. 871; J. 1879, S. 242.

Lecoq de Boisbaudran, welcher ein Bandenspektrum gesehen hatte), sondern auch, daß diese Linien mit wenigen Ausnahmen dieselben waren, die Thalén früher als dem Erbium (s. Erbium) zugehörig erkannt hatte. Das Funkenspektrum des Ytterbiums erzeugte Auer v. Welsbach[3] mit einem eigens konstruierten Funkenapparat und bildete dasselbe ab.

15. Europium.

Demarçay[4], der Entdecker des Europiums hat die Hauptlinien des Funkenspektrums angegeben, hierauf haben Exner und Haschek[5] den ultravioletten Teil des Funken- und Bogenspektrums von einem Demarçayschen Europiumpräparat gemessen.

Das Funkenspektrum ist durch eine Reihe sehr starker Linien ausgezeichnet, etwa von dem Charakter der Linien des Lanthans oder Yttriums, nebst denen sich noch eine große Anzahl scharfer und schwacher Linien, ähnlich denen des Erbiums, zeigt. Es könnte dieses Verhalten zugunsten der von Demarçay ausgesprochenen Vermutung angeführt werden, daß das Europium vielleicht kein einheitlicher Körper sei. Auffallend ist auch, daß im Bogenspektrum alle die Hauptlinien des Funkenspektrums unverändert wiederkehren, während der größte Teil der schwachen Linien fehlt. Auch die schwachen Linien des Bogenspektrums sind zum großen Teil im Funkenspektrum nicht vorhanden. Die Zahl der gemessenen Linien war im Funkenspektrum 1193, wovon die Hauptlinien die folgenden sind:

3725,08	20	3972,16	50	4522,76	15
3819,81	50	4129,90	100	4594,22	10
3907,30	30	4205,20	50	4627,39	8
3930,65	50	4435,75	30		

[3] Auer v. Welsbach, Mhft. Ch. 1884, **5**, S. 10.
[4] Demarçay, C. r. 1901, **132**, p. 1486; s. auch C. r. **122**, p. 728; das. **131**, p. 387.
[5] Exner und Haschek, Sb. W. 1902, Kl. IIa, **111**, S. 42—53.

16. Thorium.

Das Funkenspektrum des Thoriums wurde in dem kleinen Bereich von $\lambda = 3900—4000$ A.E. von Lockyer[1], zwischen 4000 und 4700 von Lohse und vollständig im Ultraviolett von Exner und Haschek[2] gemessen. Die Zahl der gemessenen Linien beträgt 2070. Die starken Linien des Thoriums kommen in der Sonne als schwache Linien vor.

Die Hauptlinien des Thoriums sind nach Exner und Haschek die folgenden:

2428,06	8	3216,71	8	3741,40	6
2431,82	7	3121,40	12	3752,73	6
2441,38	9	3232,21	7	4019,30	10
2512,81	8	3290,73	10	4069,40	7
2564,50	6	3300,63	12	4085,22	7
2686,27	6	3313,87	10	4116,91	6
2899,03	6	3507,72	10	4209,01	8
2978,80	8	3538,90	10 †	4382,10	10
3098,04	6	3601,20	7 †	4391,30	10

Die von Thalén[3] für das Thorium angegebenen Linien 5698,5, 5640, 5537, 5374, 4910, 4863,5, 4277,5, 4272,5 soll nach Drossbach[4] ein nach Bunsen (Bd. I, S. 446) gereinigtes Thorium nicht zeigen, dieselben sollen teils bekannten, teils noch nicht isolierten Komponenten dieser Gruppe angehören.

17. Zirkon.

Das Funkenspektrum des Zirkons im sichtbaren Teil wurde von Thalén[5] und im Ultraviolett von Exner und Hascheck[6] gemessen.

---

[1] Lockyer, Philos. Trans. 1881.
[2] Exner und Haschek, Sb. W. 1899, Kl. IIa, **108**, S. 841—859.
[3] Thalén, Mém. sur la déterm. 1868 s. S. 365 Fußnote.
[4] Drossbach, J. G. W. 1895, **38**, S. 482.
[5] Thalén, Mém. sur la déterm. 1868 s. S. 365 Fußnote.
[6] Exner und Haschek, Sb. W. 1898, Kl. IIa, **107**, S. 813—825.

An einem Moissanschen Zirkon wurden 1424 Linien gemessen, von denen als Hauptlinien die letztgenannten Forscher die folgenden bezeichnen:

2568,99	6	3505,67	10	3958,39	20
2571,50	7	3505,88	10	3991,31	20
2620,66	8	3542,87	15	3999,18	20
3273,22	10	3556,89	20	4149,43	30
3279,45	8	3572,70	15	4180,08	7
3306,48	8	3577,10	15	4209,21	20
3392,20	20	3674,98	15	4282,53	10
3430,73	10	3698,41	20	4360,05	15
3438,39	20	3709,51	15	4371,27	15
3463,23	15	3731,50	15	4380,12	20
3479,58	10	3746,18	15	4443,31	15
3481,36	15	3751,85	20	4494,78	15
3496,40	20	3836,98	20	4497,27	15

3. Umgekehrtes Funkenspektrum.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung von Salzlösungen der seltenen Erden fand Lecoq de Boisbaudran[1] eine merkwürdige Erscheinung. Während zur Erzeugung brauchbarer Spektren die Flüssigkeit die negative Elektrode bilden muß, bemerkte Lecoq de Boisbaudran, daß, wenn er den Strom umkehrte, also die Flüssigkeit positiv machte, in einzelnen Fällen auf der Flüssigkeit ein scharf begrenzter, hell leuchtender, fluoreszierender Fleck erschien, der ein ganz besonderes Spektrum gab. Manchmal umhüllte sich dabei auch der äußere negative Draht mit einer Lichthülle, die ebenfalls ein charakteristisches Spektrum geben konnte. Diese Erscheinung zeigt sich namentlich bei den seltenen Erden, und zwar traten die Linien meistens auf, wenn der äußere Pol sich mit einer Schicht von Substanz überzogen hat.

Von den phosphoreszierenden Erden, welche die Yttria verunreinigen, geben $Z\alpha$ und $Z\beta$ umgekehrte Funkenspektren, die mit den Linien der Kathodoluminiszenz koinzidieren, die Crookes

[1] Lecoq de Boisbaudran, Sur uu nouveau genre de spectres métalliques, C. r. 1885, **100**, p. 1447—1440; Ch. N. 1885, **52**, p. 4—5; J. 1885, 1, **38**, S. 332—333.

mit $G\alpha$, $G\beta$, $G\gamma$, $G\varrho$ und $G\zeta$ bezeichnet (s. Phosphoreszenzspektren).

Reine Yttria gibt kein Phosphoreszenzspektrum im umgekehrten Funken. In den Erden, die das Samarium begleiten, beobachtet man die Phosphoreszenz $Z\varepsilon$,[1] die Demarçay dem Europium zuschreibt.[2]

Samarium gibt immer ein umgekehrtes Funkenspektrum,[3] dessen Banden in der relativen Intensität variieren können. Demarçay vervollständigte diese Beschreibung durch eine neue Untersuchung über die unbekannten Erden im Samarium.[2] Nach den Angaben dieses Forschers gibt reines Gadolinium kein umgekehrtes Funkenspektrum, aber Europium, welches ausführlich beschrieben wurde.

4. Bogenspektren.

Wie S. 290 bereits erwähnt, eignen sich Funkenspektren viel weniger zur Untersuchung als Bogenspektren, weil sie im allgemeinen zu linienreich sind, vor allem aber, weil Funkenspektren je nach der Art ihrer Erzeugung variabel sind. Diese Gründe waren jedenfalls die Veranlassung, daß man sich in neuerer Zeit fast ausschließlich der Bogenspektren bedient.

Da die Spektren der seltenen Erden relativ außerordentlich linienreich sind, so wird man die Möglichkeit nicht von der Hand weisen können, daß selbst charakteristische Linien verschiedener Elemente sehr nahe beieinander liegen können, wie folgendes Beispiel aus Kaysers Messungen des Yttriums und denjenigen Kellners des Lanthans zeigt:

Y	Intensität	La	Intensität
4077,522	6 *r*	4077,512	10

Es ist daher sehr wesentlich, daß die Spektren mit der größten Genauigkeit durchgemessen werden, was sich am besten mit Hilfe großer Gitter erreichen läßt.

Ist auf diese Weise das Spektrum eines Elementes festgelegt,

[1] Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1886, **102**, p. 153.

[2] Demarçay, C. r. 1900, **130**, p. 1469—1472.

[3] Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1892, **114**, p. 575—577; Demarçay, C. r. 1900, **130**, p. 1185.

so ist es selbstverständlich, daß die anderen Elemente in gleicher Weise untersucht werden müssen. Bei allen diesen Arbeiten müssen aber die Bedingungen, unter denen die Spektren erzeugt werden, stets vollkommen die gleichen sein. Man muß stets denselben Teil des Bogens auf den Spalt projizieren, sich derselben Stromstärke und Spannung bedienen und die Platte bezw. den Film derselben photographischen Behandlung unterwerfen. Hierdurch erhält man schließlich ein einheitliches Zahlenmaterial der Wellenlängen und ihrer Intensitäten.[1] Unter Berücksichtigung dieser Forderungen dürfte man durch Sichtung und Vergleich der Spektren untereinander diejenigen Spektren kennen lernen, welche den reinsten seltenen Erden angehören, und hierdurch ein einwandfreies Mittel zur Prüfung der Reinheit erhalten.

Solche Arbeiten können aber wegen der großen Anzahl der seltenen Erden und ihres Linienreichtums von einem einzelnen Beobachter nur sehr schwer ausgeführt werden, so daß wir verschiedene Forscher nach dieser Richtung tätig finden.

Als Anfang einer systematischen Arbeit sind die Rowlandschen Untersuchungen (s. S. 292) anzusehen. Bemerkt sei hier noch, daß dieser Forscher bei den einzelnen Elementen jedesmal nur die stärksten Linien berücksichtigt hat.

Hierauf untersuchten Exner und Haschek[2] die Bogenspektren der seltenen Erden.

Eine nochmalige Bearbeitung dürfte indessen aus folgenden Gründen nicht überflüssig erscheinen. Zunächst ist der Zweck der Arbeit von Exner und Haschek wohl nicht in der genauen Erforschung der seltenen Erden zu suchen, als in der übersichtlichen Zusammenstellung und Schaffung eines einheitlichen Zahlenmaterials.

Sodann haben Exner und Haschek die Wellenlängen nur bis 4700 gemessen, was für die Zwecke der Astrophysik ausreichend ist. Indessen liegen darüber hinaus in Grün und Rot noch recht charakteristische Linien (Kellner).

Ferner haben diese beiden Forscher bei ihrer Untersuchung nur ein Präparat, wenn auch ein sehr gutes, zur Verfügung ge-

[1] Exner und Haschek, Die Wellenlängen der Bogenspektra, 1904, 1, S. 3—4.

[2] Exner und Haschek, Die Wellenlängen der Bogenspektra, 1904, Leipzig u. Wien bei Franz Deuticke; Bd. I u. II.

habt. Für die Aufgabe, welche die Spektroskopie zu lösen hat, müssen aber möglichst viele Präparate herangezogen werden.

Auch zeigt ein Vergleich zwischen den Kayserschen Messungen des Yttriums und Ytterbiums und denen von Exner und Haschek erhebliche Differenzen. Ob dieses in der von letzteren angewandten Meßmethode zu suchen ist, mag unerörtert bleiben. Außer diesen Punkten läßt auch die Schaffung eines einheitlichen Zahlenmaterials eine nochmalige Bearbeitung höchst wünschenswert erscheinen.

Den Anfang hat H. Kayser[1] mit seinen Messungen des Yttriums und Ytterbiums gemacht, hierauf folgte die Arbeit Kellners[2] über das Bogenspektrum des Lanthans (Muthmanns und Bettendorffs Präparate). Nach einer privaten Mitteilung Kaysers stehen noch Untersuchungen der Bogenspektren des Lanthans (Drossbachs und R. J. Meyers Präparate), Samariums (Muthmanns und Bettendorffs Präparate), Neodyms (Muthmanns Präparat), Praseodyms (Muthmanns und R. J. Meyers Präparate) und anderen seltenen Erden aus. Nachdem auch Eberhard, Potsdam, umfangreiche Untersuchungen nach dieser Richtung unternommen und in seinem Programm die Erforschung der verschiedenen Fraktionierungsgrenzen der verschiedenen Trennungsmethoden aufgenommen hat, steht zu hoffen, daß das bisher verschleierte Gebiet der selteneren Erden bald eine wesentlichere Aufklärung und Förderung erfahren wird.

Wie bei den Funkenspektren sollen im nachstehenden nur die Hauptlinien der bisher untersuchten Bogenspektren genannt und dem Exner und Haschekschen Werke entnommen werden.

Die verwendete Intensitätsskala ist im wesentlichen die Rowlandsche; indem Exner und Haschek die schwächsten Linien mit 1 bezeichneten, unterschieden sie die Stufen von 1—10 und weiter 15, 20, 30, 50, 100, 200, 300, 500, 800, 1000. Zur näheren Charakterisierung der Linien werden folgende Zeichen gewählt:

+ bedeutet unscharf
d „ doppelt
br „ breit
u „ umgekehrt
r „ unscharf nach Rot
v „ unscharf nach Violett.

1. Cerium.

Material: Cernitrat von L. Haitinger auf Gaskohle.
Verunreinigungen: keine. Linienzahl: 1326.

3219,06	3	3801,69	5	4186,73	10
3221,33	3	3890,16	4	4198,80	10
3227,25	3	3942,31	5	4240,04	5
3234,31	3	3952,77	8	4246,07	5
3236,87	3	3999,42	5	4296,88	8
3272,39	3	4012,57	5	4386,94	6
3422,85	3	4040,92	6	4460,40	8
3426,34	3	4042,73	5	4562,52	8
3710,09	4	4119,99	8 *d*	4628,33	5
3786,77	4	4150,11	10		

2. Lanthan.[1]

Material: Lanthannitrat von L. Haitinger.
Verunreinigung: keine. Linienzahl: 200.

3337,66	8	3949,27	20	4196,70	10
3344,74	8	3988,69	15	4238,55	20
3381,10	8	3995,90	10	4296,23	8
3759,22	8	4077,50	10	4333,98	20
3790,99	8	4086,86	10	4430,09	20
3794,90	10	4123,38	10		

3. Neodym.

Material: Neodymnitrat von Auer v. Welsbach.
Verunreinigung: Pr, Sc(?). Linienzahl: 1294.

3328,40	3	3911,31	8	4177,50	8
3685,91	4	3941,69	6	4247,54	10
3723,65	4	3951,32	10 *r*	4282,67	10
3735,69	5	3963,29	6	4284,70	8
3738,19	4	3973,44	6	4303,78	20
3759,08	4	3973,83	6	4314,62	10
3775,64	6	3990,30	8	4325,94	15
3784,41	6	3994,86	8	4351,48	10
3805,51	5	4012,42	8	4358,37	10
3805,69	3	4031,97	8	4385,88	8
3814,90	5	4061,27	10	4401,02	8
3848,37	5	4109,60	8	4446,61	10
3848,63	5	4135,48	8	4451,80	10
3851,88	8	4156,30	10	4463,20	10
3863,52	10 *r*				

[1] Das Bogenspektrum von einem Muthmannschen und Bettendorfschen Lanthanpräparat hat in neuester Zeit Kellner gemessen (s. S. 39

4. Praseodym.

Material: Praseodymnitrat von Auer v. Welsbach.
Verunreinigungen: Nd, Yb-Spuren. Linienzahl: 1060.

3645,81	3	3994,99	10	4206,88	20
3646,45	3	4008,90	15	4223,18	20
3687,20	3	4045,02	8	4225,50	20 *r*
3687,35	3	4055,02	10 *r*	4241,20	15
3762,03	4	4056,70	10 *r*	4247,79	10
3816,21	8	4063,01	15 *r*	4272,43	10
3851,72	5	4082,10	8 *r*	4305,99	20
3877,39	10	4100,91	20	4334,17	10
3908,59	10	4118,70	20	4352,04	10
3947,80	8 *r*	4141,42	10	4368,48	10
3949,62	8 *r*	4143,33	20	4409,00	20
3953,63	8 *r*	4164,33	10	4429,38	20
3964,97	8 *r*	4172,45	8	4468,81	10
3982,22	8 *r*	4179,60	20 *r*	4496,60	20
3989,86	10	4189,70	20 *r*	4510,32	10

5. Samarium.

Material: Samariumnitrat von E. Demarçay.
Verunreinigungen: Eu. Linienzahl: 912.

3568,45	4	4236,88	10	4452,92	10
3592,78	4	4456,54	10	4454,86	10
3670,98	8 *v*	4319,12	10	4467,53	10
3739,30	10	4329,20	10	4519,80	8
4118,72	8	4347,95	10	4523,22	8
4152,38	10	4391,10	10	4669,60	6
4203,18	10	4424,55	20	4669,83	6
4225,48	10	4434,07	10	4674,79	5
4229,83	10	4434,52	20		

6. Scandium.

Material: Scandiumnitrat von L. F. Nilson.
Verunreinigungen: Yb-Spuren. Linienzahl: 167.

3353,90	20	3630,93	20	4247,02	50
3369,13	15	3642,99	20 *v*	4314,31	30
3372,33	20	3645,50	15	4320,98	20
3558,69	20	3907,69	30	4325,22	20
3567,89	20	3912,03	30	4374,69	20
3572,73	30	4020,60	20	4400,63	20
3576,53	20	4023,88	30	4415,78	20
3614,00	30	4082,60	15		

7. Gadolinium.

Material: Gadoliniumnitrat von E. Demarçay.
Verunreinigungen: X_3 nach Exner. Linienzahl: 887.

(3027,66)	2	(3646,30)	1	(4049,51)	1
3027,74	8	3646,36	15	4049,59	8
3033,00	8	3654,78	8	(4049,98)	1
3034,20	8	3656,31	8	4050,05	10
(3082,10)	1	3664,78	8	4063,62	20 *d*
3082,15	10	3671,39	10	4070,51	10
(3100,61)	1	3712,88	8	4073,99	10
3100,66	10	3719,63	10	4085,73	10
3350,63	8	3743,68	10	(4098,74)	1
(3358,72)	2	(3768,51)	1	4098,80	10
3358,77	8	3768,60	20	4139,59	15
(3362,34)	2	(3796,55)	1	4184,48	10
3362,40	8	3796,62	10	4212,16	8
3418,87	8	3814,18	10	4226,02	8
3422,62	10	3850,85	8	4251,90	10
3439,37	8	3851,15	8	4262,24	10
3440,13	8	3852,65	10	4280,69	8
(3481,41)	1	(3894,80)	1	4325,83	10
3481,49	8	3894,88	8	4327,29	10
3545,94	10	3916,70	10	4342,35	10
3549,52	10	4037,49	10		
3585,12	10	4038,03	8		

8. Yttrium.[1]

Material: Yttriumnitrat von L. Haitinger.
Verunreinigungen: keine. Linienzahl: 141.

3600,91	10	4077,54	20	4375,12	50
3710,48	20	4102,57	20	4398,25	20
3774,52	20	4177,74	30	4422,81	10
3788,88	30	4309,81	20	4943,88	8

9. Erbium.

Material: Erbiumnitrat von P. T. Cleve.
Verunreinigungen: Ho, Tm (vollständig) Yb (Spuren), X_1, X_2 nach Exn
Linienzahl: 1233.

2755,09	3	2910,49	8	3372,92	20
2755,73	4	3122,79	8	(3499,24)	5
2897,08	4	3230,72	8	3499,28	15
2897,62	4	(3312,56)	2	3616,75	10
2904,59	8	3312,60	10	(3692,80)	4

[1] Das Bagenspektrum eines Bettendorffschen Yttriumpräparat wurde von H. Kayser gemessen (s. S. 391).

3692,85	20	3973,26	10	4143,11	10
3729,69	10	3973,78	10	4151,29	15
3738,34	8	3974,89	15	4218,59	8
3830,69	10	4008,31	8	4230,35	8
3896,40	15	4012,76	8	4301,78	8
3902,25	10	4020,72	10	4384,83	8
(3906,43)	5	4055,62	8	4419,78	10
3906,47	20	4059,98	10	4500,93	8
3932,48	10	4081,43	8	4606,78	10
3937,20	8	4087,80	10	4675,77	10
3938,79	10	4100,77	8		

10. Holmium.

Material: Holmiumchlorid von A. Langlet.

reinigungen: Er (stark), Gd, Y (vollständig), X_1, X_2, X_3 nach Exner.

Linienzahl: 2088.

2914,08	3	3645,52	10	3996,90	10 *r*
2944,67	3	3694,98	8	(4000,61)	3
3109,90	4	3786,34	8	4000,67	20
3140,75	4	3796,89	8 *r*	4045,59	10
3170,12	5	3836,61	8 *r*	(4046,04)	2
3308,99	10	3872,28	10 *r*	4046,11	20
3393,74	8	3874,25	10	4050,72	10
3399,09	10	3889,09	8	4054,08	10
3416,57	8	3891,18	20	4073,30	10
3445,72	10	3898,69	10	4103,46	10
3484,97	10	(3944,81)	3	4103,97	10
3515,72	10*d*	3944,87	20	4111,51	10
(3524,15)	2	3968,53	10	4211,89	20
3524,19	10	3978,70	10	4221,29	10
(3531,86	4	3983,82	10	4308,80	10
3531,90	20	(3996,82)	1	4449,88	10
3538,65	8				

11. Thulium.

Material: Thuliumhaltiges Präparat von P. T. Cleve.

unreinigungen: Er, Y, Yb (stark) X_1 nach Exner. Linienzahl: 310.

3131,38	5	3535,67	6	4094,34	10
3134,00	4	3608,95	8	4106,01	10
3151,18	4	3761,49	8	4187,79	10
3362,78	8	3795,91	8	4203,89	8
3425,22	10	3848,18	15	4242,33	10
3462,34	10	4008,13	10		

12. Ytterbium.[1]

Material: Ytterbiumnitrat von L. F. Nilson.
Verunreinigungen: Tm (stark) Y? Linienzahl: 383.

2464,59	3 *u*	3694,37	200 *u*	4052,47	8
2891,53	8	3770,27	10	4149,22	8
3289,50	100 *u*	(3988,13)	2	4439,38	10
3507,54	10 *d*?	3988,16	500 *u*	4518,73	10
(3694,33)	1	3991,09	8	4576,41	10

13. Europium.

Material: Europiumnitrat von E. Demarçay.[2]
Verunreinigungen: Sm, Pb. Linienzahl: 514.

2729,49	5	3819,80	50 *u*	4435,74	50
2814,08	5	3907,28	30	4522,80	20
3111,55	6	3930,66	50	4594,23	100 *u*
3334,48	6	3972,16	50	4627,43	100 *u*
3688,57	20	4129,90	100	4662,10	50
3725,10	30	4205,20	100		

14. Thorium.

Material: Thoriumnitrat von L. Haitinger.
Verunreinigungen: Yb (Spuren). Linienzahl: 1533.

2692,50	3	3392,18	4	3752,73	4
2747,25	3	3434,13	4	4019,29	5
2752,29	3	3436,10	4	4086,68	4
2832,43	4	3470,10	4	4094,91	4
2837,40	4	3511,76	5	4209,01	4
2842,92	3	3539,44	3	4273,52	4
3108,40	4	3539,72	4	4277,48	4
3119,60	4	3617,21	4	4282,21	4
3123,06	3	3625,09	4 *r*	4382,05	10
3124,48	3	3625,79	4	4391,29	10
3180,32	4	3721,99	4	4412,93	6
3188,33	5	3741,36	5		

15. Zirkon.[3]

Material: Zirkonnitrat von L. Haitinger.
Verunreinigungen: B, Mn. Linienzahl: 820.

3011,90	6	3138,81	5	3306,50	5
3029,65	5	3273,23	5	3392,14	10

[1] Das Bogenspektrum eines Bettendorffschen Ytterbiumpräparates wurde von H. Kayser gemessen (s. S. 391).

[2] Veröff. von Exner und Haschek, Sb. W. 1902, **111**, Kl. IIa.

[3] Das Bogenspektrum des Zirkoms wurde auch von Lockyer (Philos. Trans. 1881, p. 173) in d. Interv. 3900—4000, ferner von Rowland und Harrison (Astrophys. Journ. 1898, p. 7) gemessen.

3343,41	8	3891,53	10	4282,36	10
3496,38	10	3929,71	10	4348,03	8 *r*
3547,82	8	3973,63	10	4359,91	6
3552,12	6	4064,34	6	4379,91	6
3556,75	8	4072,89	8	4507,32	10
3572,60	8	4081,40	10	4535,90	10
3576,95	5	4149,35	6	4575,69	10
3601,37	5	4199,24	6	4634,17	8
3663,79	8	4201,63	6	4688,00	15
3780,71	8	4227,94	10	4688,63	8
3885,53	6	4239,49	10 *r*		
3890,49	10	4240,52	8 *r*		

5. Lumineszenzspektren.

Seit langer Zeit ist die Tatsache bekannt, daß viele Körper nach Bestrahlung mit Licht eine zeitlang eigenes Licht von bestimmter Wellenlänge aussenden, oder dasselbe während der Bestrahlung tun. Man hat diese Erscheinungen als Phosphoreszenz (Crookes) und Fluoreszenz (Lecoq de Boisbaudran) bezeichnet, eine Erklärung für sie aber noch nicht gefunden. L. Wiedemann[1] spricht von Lumineszenz. Ferner ist bekannt, daß die Phosphoreszenz in zur Beobachtung bequemere Weise hervorgebracht wird, indem man die festen Körper im hochverdünntem Raume, einer Glaskugel mit eingeschmolzenen Elektroden, der Kathode gegenüber stellt. Beim Durchgang von Entladungen werden sie dann phosphoreszierend, wo sie von den Kathodenstrahlen getroffen werden, welche in den letzten Jahren als Ströme von enorm schnell bewegten Elektronen erkannt worden sind, d. h. Elektrizitätsteilchen, die vielleicht noch an ponderable Masse, Subatome etwa von der Größe $^1/_{000}$ Wasserstoffatom, gebunden sind (H. Kayser, priv. Mitt.).

W. Crookes[2] hat sich besonders eingehend mit der Lumi-

[1] E. Wiedemann, Wied. An. (2) **34**, S. 446.

[2] W. Crookes, On discontinuous phosphorescent spectra in high vacua; Proc. Lond. 1881, **32**, p. 206—213; On radiant matter spectroscopy, a new method of spectrum analysis; Proc. Lond. 1883, **35**, p. 262—271; Ch. N. **47**, p. 261; J. 1883, S. 248; Proc. Lond. 1885, **38**, p. 414—422; C. r. 1885, **100**, p. 1380; Ch. N. **51**, p. 301; J. 1885, **38**, S. 331; Philos. Trans. 1885, **176**, 2, p. 691—723 — sehr ausführlich mit Spektren; Proc. Lond. 1887, **42**, p. 111—131; Wied. An. Beibl. 1887, **11**, S. 781; J. Ch. Soc. 1889, **55** (2), p. 255—285 — sehr ausführliche Abhandlung mit Spektren; eine zusammenfassende Darstellung von Lumineszenz befindet sich in: Select methods in Chemical Analysis by William Crookes, London 1894, p. 65 u. ff; Genesis der Elemente, Braunschweig, Vieweg u. Sohn.

neszenz der seltenen Erden beschäftigt; er bezeichnet seine Versuche als „radiant matter test“ und betrachtet die Eigenschaft der Lumineszenz als ein wichtiges analytisches Mittel zum Erkennen und Charakterisieren der seltenen Erden. Der Yttererde wird die Fähigkeit zu leuchten und ein charakteristisches Lumineszenzspektrum zu geben zugeschrieben, wodurch sehr kleine Mengen derselben erkannt werden sollen. Wurde sie einer Reihe von partiellen Fällungen unterworfen, so zeigten dieselben trotz identischer Funkenspektra charakteristische Verschiedenheiten der Lumineszenz-(Phosphoreszenz-)Spektren, was W. Crookes zu der Annahme der komplexen Natur der Yttererde führte. Die Komponenten bezeichnete er als Metaelemente.[1] Die Yttria sollte aus drei solchen Metaelementen bestehen, die er $G\alpha$, $G\delta$, $G\eta$ nannte; dem Gadolinium oder Marignacs $Y\alpha$ entsprecdend zwei $G\beta$ und $G\xi$, dem Samarium vier, $G\delta$, $G\varepsilon$, $G\gamma$, $G\vartheta$ solcher Metaelemente. Jedem derselben sollten entweder eine oder zwei, dicht beieinander liegende Linien des Spektrums entsprechen.

Lecoq de Boisbaudran untersuchte gleichfalls das Verhalten dieser Erden, sowohl nach der von ihm ausgearbeiteten Methode des umgekehrten Funkenspektrums (s. S. 388) — méthode de renversement — als auch nach der Methode von Crookes.[2] Zu diesem Zwecke stellte er sich durch wiederholtes Fraktionieren mit Ammoniak und schließlich mit Ammonoxalat eine, seiner Ansicht nach ganz reine, Yttria dar. Dieselbe leuchtete nur ganz schwach und Lecoq de Boisbaudran suchte zu beweisen, daß der ganz reinen Yttria überhaupt kein Spektrum zukomme, sondern, daß die Spektren durch zwei neue Elemente, $Z\alpha$ und $Z\beta$, hervorgerufen würden.[3]

Crookes[4] hingegen schreibt die Phosphoreszenz $Z\alpha$ und $Z\beta$ dem Samarium zu und beobachtet eine anomale Bande $S\delta$[5],

[1] W. Crookes, J. Ch. Soc. Trans. 1889, (2) **55**, p. 255—285.

[2] Crookes, C. r. 1885, **101**, p. 552; Wied. An. Beibl. 1886, **10**, S. 172.

[3] Lecoq de Boisbaudran, C. r. 1885, **101**, p. 588; Wied. An. Beibl. 1886, **10**, S. 173; C. r. 1886, **102**, p. 153, 899, 1536; das. **103**, p. 113; Ch. N. **53**, p. 63, 217; das. **54**, p. 15; J. 1886, **1**, S. 307; C. r. 1887, **105**, p. 343—347; das. p. 784—788; C. r. 1890, **110**, p. 24—28, 67—71; C. C. 1890, **2**, S. 305—306, 419—420, 509.

[4] Crookes, C. r. 1885, **100**, p. 1380; Proc. Lond. **38**, p. 414; Ch. N. **51**, p. 301; J. 1885, S. 331.

[5] Crookes, C. r. 1885, **100**, p. 1495—1497; Wied. An. Beibl. 1886, **10**, S. 171—172.

die Demarçay dem Europium zuerteilt. Aber Bettendorff[1] prüfte seine reine Samarerde auf ihre Lumineszenz und fand, daß Samarium eine solche nicht besitzt.

Nach Bettendorff gehören die Banden, die Crookes dem Samarium zuerteilt, dem Gadolinium an. Hierauf fand Lecoq de Boisbaudran[2], daß reines Gadolinium überhaupt keine Lumineszenz zeigt.

Crookes[3] beschrieb das Lumineszenzspektrum der Erbinerde und fand, daß λ 5564, 5450, 5318, 5197, welche Linien mit keiner Yttrium- und Samariumlinie koinzidieren, dem Erbium angehören. Cererde und Thorerde gaben kein Lumineszenzspektrum[4], aber Lanthanerde.[5] Bettendorff (a. a. O.) konnte das letztere bestätigen und beschrieb das diskontinuierliche Lanthanspektrum, welches an Schönheit und Intensität das Flammenspektrum des Chlorcalciums übertraf.

Muthmann und Baur[6] sprechen eine Lumineszenz nur der Yttria, dem Gadolinium und Lanthan zu; sie erkennen wie Crookes an, daß diese Spektren ein wichtiges analytisches Hilfsmittel[7] zum Erkennen der betreffenden Erden sind, wenn auch die einzelnen Linien nicht immer gleichmäßig entwickelt sind. Genannte Forscher glauben den Grund für diese Unregelmäßigkeit in einer Beeinflussung durch Fremdkörper, namentlich bunte Erden, sehen zu dürfen.

In neuester Zeit haben Baur und Marc[8] die Einwirkung der gefärbten Erden auf die Lumineszenz eingehend geprüft und durch diese Untersuchung den lange entbrannten Streit zwischen

---

[1] Bettendorff, L. A. 1891, **263**, S. 173—174.

[2] Lecoq de Boisbaudran, Ch. N. 1886, **54**, p. 28, 39, 40, 54, 63, 76; C. r. 1885, **100**, p. 1380—1382; Wied. An. Beibl. 1885, **9**, S. 579—580; Proc. Lond. 1886, **40**, p. 236; Ch. N. **53**, p. 133; C. r. **102**, p. 646; J. 1886, **1**, S. 308; Ch. N. **54**, S. 13—15; Proc. Lond. **40**, p. 502; J. 1886, 1, S. 308—310.

[3] Crookes, Proc. Lond. 1886, **40**, p. 77; Ch. N. **53**, p. 75; C. r. **102**, p. 506—507; J. 1886, 1, S. 307—310; Wied. An. Beibl. 1887, **11**, S. 93.

[4] Crookes, C. r. 1881, **92**, p. 1281.

[5] Crookes, Ch. N. 1887, **56**, p. 62, 81—82 — mit Abbild.; Wied. An. Beibl. 1888, **12**, S. 195.

[6] Muthmann und Baur, Ber. 1901, **33**, S. 1748—1763.

[7] Muthmann und Baur haben daher der Vakuumröhre eine praktische Form gegeben, um das Auswechseln der zu untersuchenden Substanz zu erleichtern.

[8] Baur und Marc, Ber. 1901, **34**, S. 2460; Wied. An. Beibl. 1902, **26**, S. 386—387; R. Marc, Dis., Universität München, 1902.

Crookes und Lecoq de Boisbaudran zugunsten des letzteren entschieden.

Da die Beeinflussung von größtem Interesse ist, zumal sie Licht auf den Wert der Lumineszenz als analytisches Hilfsmittel wirft, seien im folgenden einige Versuche wiedergegeben.

Um die Beeinflussung durch Erbium und Neodym zu prüfen, wurden diese Erden in reinstem Zustande zu Yttriumpräparaten zugesetzt. Zuerst wurde 1 % Neodym zugesetzt und das durch Abrauchen der schwefelsauren Lösung erhaltene Sulfat im Vakuum untersucht. Die weiße Lumineszenz der Yttria war vollständig verschwunden und an ihre Stelle die für das Gadolinium als typisch bezeichnete, rote Lumineszenz getreten. Die sämtlichen sogenannten Yttrialinien im Rot und Gelb waren vollkommen verschwunden, die gelbgrüne und grüne Linie war noch sichtbar, während die vier dem Gadolinium zugeschriebenen Linien mit außerordentlicher Intensität leuchteten.

Verschwunden:	noch sichtbar:	sehr intensiv:
672—661	568—565	658—645
623—615	552—546	610—601
585—575		600—596
575—573		562—557

Eine zweite Probe derselben Yttria wurde mit 3 % Erbium versetzt und hiervon gleichfalls das Sulfat untersucht. Das Präparat leuchtete sehr intensiv weiß und zeigte nicht die geringste Spur der vier oben erwähnten Gadoliniumlinien, wogegen sämtliche Yttrialinien bis ins Violett hinein deutlich hervortraten.

Als die Zusätze des Erbiums allmählich vermindert wurden, konnte festgestellt werden, daß $^1/_3$ % Erbium eben noch hinreichten, um die Gadoliniumlinien auszulöschen und ein Spektrum hervorzurufen, welches bis in die Einzelheiten mit demjenigen der Yttria Urbains (s. Bd. I S. 375) und einer Fergusonit-Yttria übereinstimmte. Es schien aus diesen Versuchen hervorzugehen, daß das gesamte Spektrum nicht zwei verschiedenen Elementen Gadolinium und Yttria, sondern lediglich der Yttria allein angehöre und durch einen Gehalt an Neodym oder Erbium einmal der eine, das andere Mal der andere Teil des Spektrums verdeckt oder geschwächt wurden. Baur und Marc machten jedoch bald die Beobachtung, daß die Zusätze nicht nur auslöschend auf den einen Teil, sondern auch verstärkend auf den anderen wirkten. Um einen Irrtum in der Beobachtung auszuschließen, setzte man

eodym und Erbium gleichzeitig in wechselnden Verhältnissen zu ttria zu. Wäre ihre Wirkung lediglich auslöschender Natur, hätte durch diese Zusätze das gesamte Spektrum ausgelöscht erden müssen, statt dessen hoben aber die Zusätze ihre Wirkung genseitig auf und bei richtig gewähltem Verhältnis zwischen rbium und Neodym (4% Er, 1% Nd) erhielt man das vollständige Spektrum wieder, dessen Gesamtintensität noch verärkt war.

Dieses Resultat brachte die Vermutung nahe, daß der Yttria Übereinstimmung mit den Beobachtungen Lecoqs kein Kathodomineszenzspektrum zukomme, sondern daß dasselbe durch einen ringen Gehalt an bunten Erden hervorgerufen würde.

Diese Ansicht fand eine gewisse Unterstützung in einer Arbeit n E. Goldstein[1], über Phosphoreszenz von Körpern, worin stgestellt wird, daß die farblosen Oxyde verschiedener Metalle und für sich im Vakuum mit fahlem Scheine leuchten, während rch geringe Zusätze eines farbigen Oxydes, wie Kupfer-, Chrom-, ran-, Neodym-Oxyd intensive Lumineszenz hervorgerufen würde. ls Minimum der zur Erzeugung derselben nötigen Menge gibt $^1/_{10^7}$ an. Große Mengen des Zusatzmittels sollen das Leuchten ieder schwächen und schließlich ganz verhindern.

E. Wiedemann und G. C. Schmidt[2] untersuchten die umineszenz anorganischer Körper und fester Lösungen genauer d fanden gleichfalls, daß dieselben durch Körper mit farbigen xyden, wie Mangan und Chrom, hervorgerufen werde, daß aber s Lösungsmittel einen großen Einfluß auf die Lumineszenzfarbe be. So leuchtete Mangansulfat in Baryumsulfat blau, im Magneumsulfat intensiv rot, in Calciumsulfat grün, usw.

Es war nun sehr wohl möglich, daß die bunten seltenen rden gegenüber den farblosen ein ähnliches Verhalten zeigen nnten, und dieses nicht nur in bezug auf die Lumineszenz, ndern auch auf das Spektrum.

Die Oxyde des Neodyms und Erbiums in reinem Zustande ben kein Spektrum, stellte man jedoch Lösungen oder homogene ischungen von (den beiden Körpern) Neodym- und Erbiumsulfat Calciumsulfat im Verhältnis von 1:100 dar, so erhielt man

[1] E. Goldstein, Sb. B. 1900, **2**, S. 824.

[2] E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, S. 529.

in der Tat die Spektren, die bisher dem Gadolinium- und Yttriumsulfat zugeschrieben wurden.

Das Sulfat von Neodym in Kalk (1 : 100) zeigte in der Vakuumröhre eine schön rote Lumineszenz und ein sehr intensives Spektrum, welches aus folgenden vier Banden bestand:

λ 661—647 rot	599—594 orange
λ 610—600 orange	563—557 gelbgrün

Also genau diejenigen vier Banden, die bisher auf das Gadolinium bezogen worden waren.

Das Sulfat von Erbium in Kalk (1 : 100) hatte eine blendend weiße Lumineszenz und ein Spektrum, welches die gesamten, der Yttria zugeschriebenen Linien aufwies, nämlich:

λ 672—661	rot	552—546	grün
λ 623—615,5	„	542—550	„
λ 585—565	orange	486—470	blaugrün
λ 575—566	gelb	457—450	blauviolett
λ 566—564	gelbgrün		

Die Linien zeigten von denen des gewöhnlichen Yttriumsulfates nur diejenigen geringen Abweichungen, welche auch durch Zusatz von Kalk zu Yttriapräparaten hervorgerufen werden, nämlich verschwommene Umrisse der Banden und Schwächung der Streifen im Grün.

Es lag nun freilich noch die Möglichkeit vor, daß die angewendeten bunten Erden noch geringe Mengen von Yttrium bezw. Gadolinium enthielten und die Spektren der Kalkmischungen diesen letzteren zuzuschreiben wären. Um dies zu prüfen, verdünnten Baur und Marc systematisch die reinste Yttria, die für sich nur noch ein schwaches Spektrum gab, und die betreffenden bunten Erden mit der hundert-, tausend- usw. bis zehnmillionenfachen Menge Kalk. Dabei ergab sich, daß die Yttria bereits in der Verdünnung von 1 : 100 nur noch Andeutungen der gelben Linie λ 573 zeigte, während bei 1 : 1000 das gesamte Spektrum verschwunden war. Dagegen gab Neodym noch in einer Verdünnung von $1 : 10^7$, Erbium in einer Verdünnung von $1 : 10^6$ deutlich erkennbare Spektren. Aus diesen Resultaten mußte man schließen, daß das Leuchten der Yttria lediglich durch Spuren von Erbium und Neodym hervorgerufen wird, Spuren, die auf andere Weise eben nicht mehr zu erkennen sind. Es dürfte auch sehr schwierig sein, ein Yttriumpräparat herzustellen, welches vollkommen spektrumfrei ist. Beiläufig bemerkt, gestatten die Versuche, den Reinheitsgrad der benutzten

Yttria zu schätzen. Sie enthielt danach weniger als $^1/_{1000}$ Erbium und $^1/_{10000}$ Neodym.

Der Analogie nach ließ sich nun leicht annehmen, daß auch Praseodym ein Lumineszenzspektrum geben würde. Es wurde daher eine Lösung von Praseodymsulfat in der hundertfachen Menge Calciumsulfat den Kathodenstrahlen ausgesetzt. Die hellkarminrote Lumineszenz löste sich im Prisma in ein breites Band im Orange von λ 620—581 mit zwei Maxima bei λ 605 und λ 588 auf. Dieses Band entsprach vollkommen dem von Muthmann und Baur für das Lanthansulfat bestimmten (λ 612—581). Danach durfte man schließen, daß die Lumineszenz des Lanthansulfates durch seinen geringen Gehalt an Praseodym, von dem es sehr schwierig völlig befreit werden kann, verursacht sei. Baur und Marc verglichen nun auch die Spektren des Lanthanoxydes mit einer Lösung von Praseodymoxyd in der hundertfachen Menge Calciumoxyd. Hier schienen allerdings auf den ersten Blick beträchtliche Differenzen zu bestehen, doch erkannte man bei genauerer Betrachtung der Spektren, daß diese Differenzen nur in dem Habitus und in der relativen Intensität der einzelnen Linien liegen, daß aber ihre Lage gegeneinander im wesentlichen übereinstimmt. Die Abweichungen müssen dem Einfluß des Lösungsmittels zugeschrieben werden. Nimmt man für Lanthan und Praseodym das gleiche Lösungsmittel, z. B. reinste Yttria, so erkennt man sofort die völlige Analogie des Praseodymspektrums mit dem des Lanthans. Praseodym in reinster Yttria im Verhältnis 1 : 1000 und Lanthan in reinster Yttria 1 : 100 ergaben fast identische Spektren; außerdem versetzte man Lanthanoxyd mit $^1/_{1000}$ Praseodymoxyd, dabei veränderte sich das Spektrum des Lanthans im einzelnen nicht, wurde aber bedeutend verstärkt.

Um nun für das Praseodym, ebenso den Beweis zu führen, wie für das Erbium und Neodym, daß das Spektrum dem Praseodym und nicht dem Lanthan zukomme, wurden Verdünnungen mit Kalk hergestellt. Das Lanthanoxyd zeigte bereits bei einer Verdünnung von 1 : 1000 kein Linienspektrum mehr, sondern nur ein kontinuierliches Spektrum mit einem Helligkeitsmaximum im Rot. Das Praseodym dagegen zeigte noch ganz deutlich in einer Verdünnung 1 : 1000000 seine charakteristischen Linien. Demnach enthielt das verwendete Lanthan höchstens $^1/_{1000}$ Praseodym. Wenn man die praseodymhaltigen Kalk- oder Lanthanpräparate vorher im Wasserstoffstrom erhitzte bis sie vollkommen weiß waren, so

fand eine Lumineszenz nicht statt. Die Eigenschaft, Lumineszenz zu erregen, scheint daher nur dem Praseodymsuperoxyd zuzukommen.

Auch die Spektren der Oxyde des Neodyms und Erbiums in Kalk wurden mit dem Spektrum des Yttriumoxydes verglichen. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den Sulfaten, nur sind die durch das Lösungsmittel hervorgerufenen Abweichungen stärker ausgeprägt. Die Linien erscheinen teilweise ein wenig verschoben, und einige Banden des Erbiums im Kalk sind in der Yttria in eine ganze Reihe einzelner Linien zerlegt.

Baur und Marc haben ferner die Spektren der bunten Erden in anderen Lösungsmitteln untersucht, wie dies auch schon Crookes[1] zu anderen Zwecken getan hat. Das Aluminiumsulfat, nach Lecoq de Boisbaudran[2] ein vortreffliches Lösungsmittel für Chrom, erwies sich als sehr schlechtes für die bunten Erden. Die erhaltenen Spektren waren kaum sichtbar.

Auch Zinksulfat war ungeeignet. Bessere Ergebnisse gaben Baryum- und Strontiumsulfat, obgleich auch sie weit hinter dem Kalk zurückstehen. Auch Magnesiumoxyd gab leidlich gute Spektren. In diesen Spektren treten gegen die entsprechenden im Kalk ziemlich bedeutende Unterschiede auf, gemäß dem Wechsel des Lösungsmittels.

Die bunten Erden beeinflussen sich aber auch gegenseitig. Von besonderem Interesse ist diese Erscheinung beim Neodym und Erbium im Calcium- und Yttriumsulfat, da diese es hauptsächlich war, die Crookes[3] zu dem Schluß von der Zerlegbarkeit des Yttriums und Gadoliniums führte. Wenn nämlich Neodym- und Erbiumsulfat in Calcium- oder Yttriumsulfat im Verhältnis 1 Nd : 4 Er gelöst werden, so treten beide Spektren vollständig mit gleicher Intensität nebeneinander hervor. Überwiegt hingegen die Menge des Neodyms, so verschwinden allmählich die beiden roten, die orangefarbene und schließlich die typische gelbe

[1] Crookes, Philos. Trans. **176**, p. 712.

[2] Lecoq de Boisbaudran, C. r. **103**, p. 1107; das. **105**, p. 347 bis 348 — Ce, La, Er, Tm, Yb, Gd, Y; das. 1887, **104**, p. 1584; **105**, p. 784 bis 785; Wied. An. Beibl. 1888, **12**, S. 196 — Gallium — Samariumoxyd mit Aluminiumoxyd, Praseodymoxyd und $Z\beta_2O_3$; C. r. 1887, **105**, p. 258 bis 261, 301—304; Wied. An. Beibl. 1887, **11**, S. 786 — Tonerdegemische von Sm_2O_3, $Z\beta_2O_3$, Di_2O_3, Pr_2O_3.

[3] Crookes, Journ. Chem. Soc. **55**, p. 272.

Linie des Erbiums. Verstärkt man jedoch die Menge des Erbiums, so erhält man schließlich Spektren, in welchen sämtliche vier Linien des Neodyms fehlen, und zwar verschwinden zuerst die orangefarbene, dann die gelbgrüne und schließlich die rote des Neodyms, obgleich die orangefarbenen Banden in den gewöhnlichen neodymhaltigen Mischungen die intensivsten sind, die gelbgrüne die schwächste ist.

Sehr mannigfaltig gestalten sich die Beeinflussungen bei gleichzeitiger Verwendung der Oxyde des Praseodyms, Erbiums und Neodyms.

Baur und Marc untersuchten gleichfalls ein Samariumpräparat, welches frei von Neodym und Erbium war, konnten jedoch weder bei Verdünnungen mit Kalk noch mit Yttria neue, dem Samarium eigentümliche Linien bemerken. Die Banden des Neodyms und Erbiums waren noch schwach zu sehen. Dem Samarium scheint daher ein Lumineszenzspektrum im sichtbaren Teil nicht zuzukommen; vielleicht besitzt es Linien im Ultraviolett.

Es war aufgefallen, daß die von Eisen befreiten Erden im allgemeinen besser leuchteten als die ungereinigten, und es konnte bestimmt werden, daß bereits $^1/_{10}$ $^0/_0$ Eisen das Leuchten stark beeinträchtigt, während es durch größere Mengen ganz verhindert wird.

Das Ergebnis der Untersuchungen von Baur und Marc läßt sich also dahin zusammenfassen: den farblosen Oxyden und Salzen des Yttriums, Gadoliniums und Lanthans kommen keine Lumineszenzspektren zu, wohl aber unter bestimmten Umständen den bunten Erden Neodym, Erbium und Praseodym. Wenn die letzteren in Kalk und Yttria bezw. in deren Sulfaten gelöst vorliegen, so setzen sich ihre Spektren aus den folgenden Linien und Banden zusammen (s. S. 398).

Es erübrigt noch zu bemerken, daß die Spektren bei einem Gehalt von $^1/_{10}$—1 $^0/_0$ am besten entwickelt sind, bei 5 $^0/_0$ schon stark nachlassen und bei 10 $^0/_0$ meist erlöschen.

In den Erden, welche zwischen Terbium und Yttrium liegen, hat Crookes[1] eine Erde entdeckt, die durch ein paar starke Phosphoreszenzlinien bei 3120 und 3117 ausgezeichnet sein soll;

[1] Crookes, Proc. Lond. 1899, **65**, p. 237; Ch. N. 1899, **80**, p. 49; Nat. 1899, **60**, p. 317—319 — On Victorium, a new element associated with Yttrium.

er nimmt an, diese sei neu und nennt das Radical Victorium (s. Bd. I, S. 24).

Sulfate		Oxyde	
in Yttria	in Kalk	in Yttria	in Kalk
	Erbium		
λ 672—661	λ 672—661	λ 671	λ 674—658
623—615	623—615,5	656	631—626
585—575	585—575	634	600—587
575—573	575—566	624	588—582
568—565	566—564	588—579	577—568
552—546	552—546	572—568	565—556
544—540	542—540	564	554—539
490—484	486—470	562	492—479
474	457—450	553—541	456
458—452		535	
		526—520	
		494—479 mit zahlr. Maxima	
		460—454	
	Neodym		
λ 658—645	λ 661—647	λ 615	λ 619—614
610—601	610—600	608	609—606
600—596	599—594	574	577—573
562—557	563—557	568	570—566
	Praseodym		
λ 612—581	λ 620—581 mit 2 Maxima bei 612—600 u. 588	λ 651—644	λ 651—644
		639—627	636—632
		623—613	623—613
		564—560	598—591
		555—544	565—557
		541—537	544
		529—521	539
			526
			514—507
			498, 491, 489
			486, 481

Nach diesen Darlegungen wird man die Ansicht Lecoq de Boisbaudrans, Marignacs[1], Baurs und Marcs teilen und den Lumineszenzspektren nur einen sehr untergeordneten Wert beim Kontrollieren des Trennungsganges zuerkennen.

[1] Marignac, Bibl. univ. d. Gen. 1887, 17, p. 373.

Sechzehnter Abschnitt.

Radioaktives Thorium.

Henry[1] fand bei Versuchen mit Röntgenstrahlen, daß ein Draht, der mit phosphoreszierendem Schwefelzink zum Teil überzogen war, auf einer in schwarzes Papier eingeschlossenen photographischen Platte ein Bild von sich erzeugte, soweit er mit dem Schwefelzink bezogen war. Es mußten also Strahlen, die von der phosphoreszierenden Substanz ausgingen, durch das schwarze Papier hindurchgegangen sein und die Platte affiziert haben. Dasselbe fand Niewenglowski[2] für Schwefelcalcium. Becquerel[3] nahm diese Untersuchungen auf und fand zunächst, daß noch andere phosphoreszierende Körper, insbesondere Uransalze, diese Eigenschaft haben. Die von solchen Körpern ausgehenden Strahlen durchsetzen die meisten Stoffe noch leichter als die Röntgenstrahlen, auch Metalle, wie Aluminium, Kupfer, am wenigsten Platin. Sehr gut zeigen sich die Strahlen bei schwefelsaurem Kaliumuranyl $(SO_4)_2(UO_2)K_2 + 2H_2O$, verschiedenen Salzen des Uransesquioxyds, Doppelsulfaten von Uranyl und Natrium oder Ammonium, Urannitrat, hexagonaler Blende, blau fluoreszierendem Calciumsulfid. Die sichtbare Phosphoreszenz[4] läßt bei diesen Sub-

[1] Ch. Henry, Vergrößerung der photographischen Wirkung durch phosphoreszierendes Schwefelzink; C. r. 1896, **122**, p. 312.

[2] H. Niewenglowski, Über die Eigenschaft der von phosphoreszierenden Körpern ausgesandten Strahlen, gewisse für das Sonnenlicht undurchdringliche Substanzen zu durchsetzen; C. r. 1896, **122**, p. 384.

[3] H. Becquerel, Über die durch Phosphoreszenz ausgesendeten Strahlen; C. r. 1896, **122**, p. 420, 501, 559, 689, 762; Bemerkungen dazu; C. r. 1896, **122**, p. 694, 791.

[4] Ch. Baskerville (Ch. N. 1903, **88**, p. 263—234; C. C. 1904, **1**, S. 150) untersuchte die Einwirkung des ultravioletten Lichtes anf die Oxyde von Gd, La, Nd, Pr, Ce, Sm, Y, Er, Yb, Th, Zr, nur diejenigen von Th und Zr wurden in Phosphoreszenz versetzt. Die in gleicher Weise untersuchten Mineralien: Samarskit, Thorit, Sipylit, Monazit, Xenotim, Euxenit, Äschynit und Fergusonit zeigten keine Spur Fluoreszenz oder Phosphoreszenz.

[illegible] Kaliumuranyl-[illegible] die durchdringenden Strahlen sind [illegible] geschwächt.

Später fand Becquerel[1], daß Uransalze, die 6—8 Monate im Dunkeln aufbewahrt waren, noch die Fähigkeit besaßen, Strahlen auszusenden, [illegible].

G. C. Schmidt[2] und etwas später S. Curie[3] fanden, daß die von Thorverbindungen ausgehenden Strahlen ebenfalls durch viele Körper hindurchgehen, auch durch Metalle, wie Aluminium, Messing, Kupfer, am wenigsten durch Blei, daß sie regelmäßig reflektiert und gebrochen werden, daß dagegen für sie Turmalin nicht dichroitisch ist und sie durch Turmalin nicht polarisiert werden. Sie stehen also in der Mitte zwischen den Uranstrahlen und den Röntgenstrahlen, da sie sich von den letzteren durch das Vorhandensein der Brechung, von den Uranstrahlen durch das Fehlen der Polarisation unterscheiden.

Später fand A. Debierne[4] in der Pechblende eine sehr stark aktive Substanz, die im wesentlichen aus Titan zu bestehen schien, bei genauer Untersuchung sich aber als der Thorerde nahe verwandt erwies. Debierne hielt diese Materie für das Oxyd eines neuen Elementes — Aktinium —, weil die Aktivität etwa 100000mal größer war als die des Urans, während die sonst bekannten Thorpräparate aus anderen Mineralien an Wirksamkeit gewöhnlich dem Uran unterstehen.

Ausgedehnte Untersuchungen über die Radioaktivität des Thoriums hat Rutherford[5] angestellt, ebenso hat K. A. Hofmann die Thorerde verschiedener Mineralien auf ihre Radioaktivität untersucht.

---

[1] H. Becquerel, Über einige Eigenschaften der Uranstrahlen; C. r. 1896, 122, p. [illegible].

[2] G. C. Schmidt, Über die von den Thorverbindungen und einigen anderen Substanzen ausgehende Strahlung; Wied. An. 1898, 65, S. 141; vgl. auch Dorn, Abhdl. d. Naturf. Ges. zu Halle 1900.

[3] S. Curie, Über die Strahlen von Thorium; C. r. 1898, 126, p. 1101.

[4] A. Debierne, C. r. 1899, 129, p. 593; das. 1900, 130, p. 906; das. 1903, 136, p. 446, 671.

[5] E. Rutherford, Phil. Mag. (5) 49, p. 1—14 u. 161—192; Phys. Zeitschr. 2, S. 429; Canada Trans. (2) 5, p. 9—12.

e Abscheidung eines radioaktiven Bestandteiles aus Mineralien, die seltene Erden enthalten.

K. A. Hofmann und E. Strauss[1] fanden in verschiedenen ralien radioaktives Blei und radioaktive seltene Erden, uch nach völliger Trennung von Wismut bezw. Thorium und ihre Wirksamkeit beibehielten. Daß das rohe Bleisulfat, Jranpecherz durch Aufschließen mit Salpetersäure und Fällen Schwefelsäure gewonnen, kräftige Strahlen aussendet, ist be- t. Doch ließ sich mit basisch-weinsaurem Ammon das Blei- : ausziehen, und im Rückstand verblieb eine sehr wirksame tanz, die also nicht mit Blei übereinstimmt. Hofmann und uss isolierten aus Uranpecherz, aus Uranglimmer, aus gerit, aus Cleveït und aus Samarskit reine Bleiverbindungen, ıach ihrem ganzen analytischen Verhalten keine Spur von ıut (Polonium), Baryum (Radium), Titan (Aktinium — nach ierne), Thorium oder Uran enthielten. Die erhaltenen Blei- ırate waren aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff ommen fällbar, das Sulfid war in Schwefelammonium unlöslich, ulfat wurde von verdünnter Schwefelsäure nicht gelöst, wohl von basisch-weinsaurem Ammon; aus der Chloridlösung fiel ı Schwefelsäure aktives Sulfat heraus. Das Chlorid war in m Wasser mäßig löslich, wie dies ja für Chlorblei bekannt loch konzentrierte sich beim Umkristallisieren die Wirksam- auf die in der Mutterlauge verbleibenden Anteile. Alle tativen und quantitativen Versuche ergaben, daß Hofmanns e Präparate nur Blei enthielten. Neben diesem konnte radio- es Wismut nicht nur im Uranpecherz, sondern auch im glimmer und im Samarskit, allerdings nur in Spuren nach- sen werden.

Thor- und uranfreie seltene Erden von zum Teil hoher Wirk- eit wurden aus Bröggerit, Cleveït und Samarskit erhalten. eine Beimengung von Uran und Thorium auszuschließen, en aus dem in Ammonkarbonat unlöslichen Teil des Schwefel- onniederschlages nach wiederholtem Fällen der Chloridlösung iberschüssigem Ammonkarbonat (zur Trennung von Thorium Uran) die abgerauchten Sulfate in heißem Wasser gelöst

[1] K. A. Hofmann und E. Strauss, Ber. 1900, 33, 3, S. 3127.

Es kann nicht wundernehmen, daß die Thorerde aus Bröggerit [s]ch sehr stark aktiv zeigte. Sie wurde aus dem Schwefelammon[ni]ederschlag durch Ammonkarbonat extrahiert und nach dem [Ei]ndampfen dieser Lösung und Aufnehmen des Rückstandes mit [Sa]lzsäure durch Oxalsäure gefällt. Zur vollständigen Reinigung [wu]rde nach dem Verglühen des Oxalates das in heißem Wasser [sc]hwer lösliche Sulfat $Th(SO_4)_2 + 8H_2O$, hergestellt, die daraus [ab]geschiedene Thorerde wiederholt in Ammonkarbonat gelöst und [sc]hließlich aus salzsaurer Lösung nochmals mit Oxalsäure gefällt. [D]ie Äquivalentgewichtsbestimmung durch Zersetzen des Sulfats [in] der Glühhitze lieferte für vierwertiges Metall $R = 218{,}84$, also [wa]r die Thorerde im wesentlichen frei von anderen seltenen Erden. [B]esonders wichtig erscheint die Tatsache, daß auch die thor[er]de- und uranfreien seltenen Erden des Bröggerits stark [a]ktiv waren.

Sie wurden aus dem Schwefelammonniederschlag abgeschieden [du]rch Oxydieren desselben mit Königswasser und Fällen mit Oxal[sä]ure. Das durch Verglühen bereitete Oxyd wurde durch Abrauchen [m]it Schwefelsäure in wasserfreies Sulfat übergeführt, dieses Sulfat in [he]ißem Wasser gelöst, mit einem starken Überguß von Ammonbikar[b]onat gefällt und die darin unlöslichen Erden durch Fällen ihrer [C]hloride mit überschüssigem Ammonoxalat gereinigt. Thorerde wäre [be]i dieser Reinigungsweise durch das Ammonkarbonat und später [du]rch überschüssiges Ammonoxalat in Lösung gehalten worden.[1] [T]rotzdem nun die Thorerde (Uran konnte nicht mehr vorhanden [se]in, da wiederholt mit Ammonkarbonat extrahiert und aus saurer [L]ösung mit Oxalsäure gefällt wurde) entfernt worden war und [au]ch durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff fällbare Sub[st]anzen, wie Radium, Polonium und Blei, nicht mehr vorhanden [se]in konnten, war das Erdoxalat aktiv. Die daraus durch Ver[g]lühen hergestellte, hell zimtfarbene Erde erwies sich noch viel [st]ärker aktiv als ihr Oxalat.

Das Uran aus Bröggerit wurde durch Extraktion des Schwefel[a]mmonniederschlages mit Ammonkarbonat samt der Thorerde in Lö[su]ng gebracht; nach dem Eindampfen wurden beide mit Salzsäure ge[lö]st, durch Oxalsäure die Thorerde gefällt, das Uran aus dem Filtrat [d]urch Eindampfen und Verglühen, Lösen in Salpetersäure und Fällen

[1] Über das Verhalten der Karbonate vgl. Bd. 1, S. 50 und 256, über [A]mmonoxalat Bd. I, S. 445.

mit Ammoniak abgeschieden. Durch Verglühen des Ammonuranats wurde aktives Uranoxyduloxyd (Ur_3O_8) erhalten. Aber durch wiederholtes Umkristallisieren des daraus gewonnenen Uranoxalates wurde als leichter lösliche Fraktion inaktives Uranoxalat erhalten, das auch nach dem Überführen im Oxyduloxyd keine Wirkung auf die Platte zeigte. Die am schwersten löslichen Oxalatfraktionen erwiesen sich zwar als Oxalat kaum aktiv, wohl aber nach dem Überführen in Oxyduloxyd. Daraus folgt, daß man in Übereinstimmung mit den Angaben von Crookes aus aktivem Uran vorübergehend inaktive Fraktionen gewinnen kann; nach monatelangem Aufbewahren waren aber alle Uranpräparate gleichmäßig stark geworden.

b) Aktives Blei, Baryum und seltene Erden aus Clevëit

Der Clevëit steht dem Bröggerit in seiner Zusammensetzung nahe, enthält aber etwas weniger Uran und ist unter Wasseraufnahme teilweise verändert (s. S. 125). Die Bearbeitung dieses Minerals erfolgte in der gleichen Weise wie die des Bröggerits; aus der salzsauren Lösung konnte durch Schwefelsäure etwas Baryum gefällt werden, das nach dem Extrahieren mit basischweinsaurem Ammon, dann mit Kalilauge vom Bleisulfat befreit wurde und sich als aktiv erwies. Das Bleisulfat, die Thorerde und der im Ammonkarbonat unlösliche Teil der seltenen Erden waren stark aktiv. Dagegen erwies sich das direkt aus der salzsauren Lösung des Minerals auskristallisierte Bleichlorid als sehr schwach aktiv.

c) Aktives Blei, aktive Thorerde und andere aktive seltene Erden aus Samarskit.

Dieses Mineral ist ein uranhaltiges Niobat der seltenen Erden, besonders der Yttergruppe (s. S. 121). Die Zersetzung erfolgte durch Aufschließen mit Kaliumbisulfat. Mit heißer, verdünnter Salzsäure wurden die seltenen Erden, sowie etwas Blei in Lösung gebracht. Das ungelöste Bleisulfat ging nach dem Schmelzen des Salzsäurerückstandes mit Soda durch verdünnte Salpetersäure in Lösung. Die Isolierung des Bleies geschah durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, Überführung in das Sulfat, Zersetzen dieses Sul-

es mit wässeriger Soda und Lösen des Bleikarbonats in ver-
nnter Salpetersäure. Durch nochmaliges Fällen mit Schwefel-
sserstoff, Überführen in das Sulfat und Waschen mit verdünnter
hwefelsäure wurde das Bleisulfat rein erhalten. Es erwies sich
aktiv, während merkwürdigerweise die kleinen Mengen der
hwefelsäurelöslichen Teile ein kaum aktives Wismutpräparat
gaben. Die Trennung der Thorerde von den übrigen seltenen
den führten Hofmann und Strauss (a. a. O.) in derselben
eise aus, wie beim Bröggerit. Auch hier beim Samarskit konnten
ßer einem sehr stark aktiven Thorium in Ammonkarbonat und
nmonoxalat unlösliche seltene Erden in großer Menge isoliert
rden, die als Oxyde sich als aktiv erwiesen. Auch das Uran
s dem Samarskit war als Oxyduloxyd stark wirksam.

d) Aktives Uran aus Euxenit.

Der Euxenit ist ein sehr kompliziertes, uranhaltiges Titanat
d Niobat der seltenen Erden (s. S. 118). Aber Hofmann und
rauss (a. a. O.) konnten daraus Thorerde, andere seltene Erden,
ner Titansäure und Blei nur in sehr schwach aktivem Zu-
nde isolieren. Dieses ist sehr merkwürdig, weil das Uranoxydul-
yd aus Euxenit ganz auffallend stark wirkte und weil Titan-
ıre aus Uranpecherz nach Debierne äußerst aktiv sein soll.

K. A. Hofmann und F. Zerban[1] haben diese Untersuchungen
tgesetzt und gefunden, daß die Wirksamkeit der Thorpräparate
s den genannten Mineralien sich wesentlich steigern läßt durch
ktionierte Fällung mit konzentrierter Kaliumsulfatlösung, mit
liumchromat, Wasserstoffsuperoxyd und Natriumthiosulfat, wobei
Aktivität sich in den am leichtesten fällbaren Teilen anhäuft.
Bei der Behandlung mit Ammonkarbonat dagegen ging der
rksame Stoff in die leichter löslichen Fraktionen über.

Hierbei zeigte sich, daß die früh abgeschiedenen Thorprä-
rate verschieden stark radioaktiv sind, je nach dem Urangehalt
r Mineralien.

Weitere Versuche[2] bestätigten diese Resultate und führten
r Aufstellung der folgenden Tabelle:

[1] K. A. Hofmann und F. Zerban, Ber. 1902, **35**, 1, S. 531—533.
[2] K. A. Hofmann und F. Zerban, Ber. 1903, **36**, 3, S. 3093—3096.

Mineral	Gehalt an U_3O_8	Gehalt an ThO_2	Aktivität der Thorerde gleich nach der Fällung
Bröggerit	ca. 78 %[1]	ca. 15 %[1]	sehr stark aktiv
Clevëit	70 % im Mittel[2]	7 % im Mittel[2]	sehr stark aktiv
Euxenit	5—12 %[3]	sehr wenig	stark aktiv
Samarskit	4—17 %[4]	ca. 4 %[4]	stark aktiv
Fergusonit	1,5—7 %[5]	1—3 %[5]	schwach aktiv
Xenotim	bis 3,5 %[6]	0,5—3,5 %[6]	schwach aktiv
Thorit	ca. 10 %[7]	ca. 50 %[7]	schwach aktiv
Orangit	ca. 1 %[7]	ca. 72 %[7]	ganz schwach aktiv
Äschynit	0,31 %[8]	ca. 16 %[8]	ganz schwach aktiv
Monazitsand	ca. 0,1 %[9]	3—5 %[10]	ganz schwach aktiv

Hierzu sei bemerkt, daß die mit „ganz schwach" qualifizierten Thorpräparate erst nach 20 stündiger Expositionsdauer durch schwarzes Papier auf der photographischen Platte einen deutlichen Effekt lieferten, während die „schwach aktiven" an photographischer und ionisierender Wirkung dem Uranoxyduloxyd ungefähr gleichkamen. Dieses übertrafen die „sehr stark aktiven" Thorerden um das 9—10 fache, und diese Wirksamkeit ließ sich durch verschiedene Methoden noch erheblich steigern. Aber nach $1^1/_2$—2 Jahren zeigten alle diese Präparate ziemlich gleichmäßig nur sehr geringe durchdringende β-Aktivität, während die ionisierende α-Strahlung nahezu bis zum Werte der Uranpräparate

[1] K. A. Hofmann und W. Heidepriem, Ber. 1901, **34**, S. 914.
[2] Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie, 2 Suppl. zur 2. Aufl., S. 67.
[3] Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie, 2 Suppl. zur 2. Aufl., S. 67; Scheerer, Pg. A. 1840, **50**, S. 149; B. J. 1842, **21**, S. 179; Rammelsberg, M. B. 1871 Aug. u. Nov.; Pg. A. 1873, **150**, S. 209.
[4] Rammelsberg, a. a. O. S. 167.
[5] Das. S. 166.
[6] Das. S. 138.
[7] Bergemann, Pg. A. 1851, **82**, S. 561; Damour, C. r. 1852, **34**, p. 685; Berlin, Pg. A. 1852, **85**, S. 557; Chydenius, Dis., Helsingfors 1861; Pg. A. **119**, S. 43.
[8] Rammelsberg, M. B. 1877; S. 660.
[9] Zerban, Ber. 1903, **36**, 4, S. 3912, s. auch S. 91.
[10] Glaser, Chem. Ztg. 1896, S. 614. Nach Afanassiew (J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, p. 103; C. C. 1900, **2**, S. 415) zeigen alle thorhaltigen Mineralien Radioaktivität.

rabsank und sich dann kaum mehr verminderte. Diese rest-
che Wirksamkeit kann auch durch 100 stündiges Glühen (z. B. als
asglühlichtstrumpf) und selbst durch die enorme Hitze bei der
eduktion mit Magnesium im Wasserstoffstrome nicht aufgehoben
erden. Auch durch Mischen des Chlorids mit der 50 fachen
enge Chlorbaryum in Lösung und Fällen des Baryts nach
tägigem Stehen als Sulfat konnte Thorerde nicht völlig ent-
ktiviert werden.

Man könnte vermuten, daß diese Restwirkung von einer Spur
ktinium herrührt, oder daß Thorerde überhaupt eine geringe,
er des Urans ungefähr gleiche Aktivität als ständige Eigenschaft
esitzt. Gegen erstere Annahme spricht eine Beobachtung, die
. Curie[1] machte. Aktinium sowohl als Thorium senden nämlich
ıßer der linearen α- und β-Strahlung noch ein radioaktives Gas
ıs — die Emanation, von der später die Rede sein wird.

Die Emanation aus Pechblendeaktinium sinkt in ihrer Wirk-
ımkeit schon eine Sekunde nach der Entfernung vom Präparat
ıf die Hälfte, und die durch diese Aktiniumemanation auf
ndere Stoffe induzierte Aktivität vermindert sich im Laufe von
6 Minuten auf die halbe Stärke.

Dagegen sinkt die Emanation aus der Thorerde des Handels
. S. 423) in 1 Minute 10 Sekunden auf die Hälfte, und die von
r auf feste Körper übertragene Aktivität nimmt erst in 11 Stunden
s zur Hälfte ab. Demnach läßt sich die Wirksamkeit der
horpräparate, wie sie die Technik (aus Monazit) herstellt, nicht
ıf einen Gehalt an Aktinium zurückführen.

Die zweite Annahme, daß Thorerde im reinsten Zustande an
ch schon aktiv sei, soll deshalb unwahrscheinlich sein, weil auch
ach langem Aufbewahren die sorgfältig gereinigten Präparate aus
erschiedenen Mineralien nicht völlig gleiche α- und β-Stärke besitzen
Rutherford S. 417. K. A. Hofmann und Zerban[2] vermochten
us völlig uranfreiem Orthit von Fredenstrandsrand, Yttrotitanit
nd Gadolinit (Sotersdalen in Norwegen) geringe Mengen Thorerde
ı reinster Form abzuscheiden, die außer durch das analytische Ver-
alten noch mittels des spezifischen Gewichtes und der Äquivalent-

[1] P. Curie, Briefliche Mitteilung an K. A. Hofmann, Die radio-
ktiven Stoffe nach dem neuesten Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis,
904, Leipzig, Barth — S. 35.

[2] K. A. Hofmann und Zerban, Ber. 1903, **36**, S. 3094.

gewichtsbestimmung als solche identifiziert wurde. Diese Präparate erwiesen sich nach 24 stündiger Exposition durch dünnes schwarzes Papier gegen die photographische Platte gänzlich wirkungslos und beschleunigten auch bei verschiedener Versuchsanordnung ein empfindliches Elster-Geitel-Elektroskop so wenig, daß, falls eine Spur von Aktivität vorhanden sein sollte, deren Betrag nur auf $^1/_7$—$^1/_6$ von der Stärke eines aus Monazitsand hergestellten, ca. 100 Stunden lang geglühten Auerstrumpfes bewertet werden könnte.

Wesentlich verschieden von den Thorpräparaten aus den oben genannten uranhaltigen Mineralien hinsichtlich der Dauer der Aktivität verhalten sich die Präparate (Aktinium) der Pechblende.

K. A. Hofmann und F. Zerban[1] untersuchten auch diese Verhältnisse und gingen von den aus der Technik zu beziehenden Sodafällungen der Uranmutterlaugen aus und erhitzten den zur Schwefelammoniumgruppe gehörigen Teil als Chlorid mit überschüssigem Natriumthiosulfat. Der Niederschlag wurde mit heißer, verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, der Rückstand verglüht und mit Kaliumkarbonat geschmolzen. Der hiervon in Wasser und in Salzsäure unlösliche Teil wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, in Eiswasser gelöst und das fast neutrale Filtrat mit Oxalsäure gefällt. Die aus dem Oxalat gewonnene Erde war gelblichweiß und zeigte annähernd die Reaktion der Thorerde, d. h. sie war durch Thiosulfat in der Hitze, durch Wasserstoffsuperoxyd und auch durch Oxalsäure aus schwach saurer Lösung fällbar. Auch löste sie sich beim Behandeln des Oxalates mit warmer Ammonoxalatlösung gleich dem Thorium auf, konnte jedoch zum Unterschied von diesem aus dem Filtrate weder durch Ammoniak noch durch Säure gefällt werden, sondern hinterblieb erst nach dem Eindampfen und Glühen des gelösten Teiles. Auffallend war noch die im Vergleich mit Thorium geringe Löslichkeit des entwässerten Sulfates in Eiswasser und die schnell erfolgende Auflösung des geglühten Oxydes in konzentrierter Schwefelsäure. Die ionisierende α-Strahlung des reinsten Präparates übertraf die des Urans um das 1500 fache, während die durch 4 mm Luft und dann noch durch $^1/_2$ mm dickes Aluminiumblech dringende Wirkung (β) der des Urans nur um das 10 fache

[1] K. A. Hofmann und Zerban, a. a. O. Ber. **36**.

überlegen war. Die an Sidotscher Blende erregte Phosphoreszenz war deutlich zu erkennen, die Emanation klang in wenigen Sekunden ab.

Da die spektralanalytische Untersuchung des Aktiniums (Debiernes) bisher keine Anzeichen für das Vorhandensein eines vom Thorium verschiedenen Elementes ergeben hat, so bestimmten K. A. Hofmann und F. Zerban[1] an einem durch Fällung mit Ammoniak, Oxalsäure und schließlich mit Wasserstoffsuperoxyd gereinigten Präparate das Äquivalentgewicht.

Sie erhielten aus 0,0306 g Sulfat (bei 360° Gewichtskonstanz) = 0,0196 g Oxyd, was einem Äquivalentgewicht von 62,87 (H = 1) oder 63,32 (O = 16) entspricht, während für reines Thorium 57,7 (H = 1) und 58,1 (O = 16) folgen müßte.

Trotz dieser Differenz im Äquivalentgewichte und trotz den vorhin erwähnten qualitativen Eigentümlichkeiten hält es Hofmann noch für fraglich, ob die elementare Natur des Aktiniums von der des Thoriums wirklich verschieden ist, denn es ließe sich denken, daß durch sehr starke Induktion von Radioaktivität die chemischen Eigenschaften eines Elementaratomes modifiziert werden können.

2. Die Abscheidung eines radioaktiven Bestandteiles aus Thoriumverbindungen.

Rutherford und Soddy beobachteten, daß ein intensiv radioaktiver Bestandteil durch chemische Methoden abgeschieden werden kann. Es wurde beispielsweise bemerkt, daß in gewissen Fällen Thoriumhydroxyd, das aus Thoriumnitrat durch Ammoniak gefällt worden war, ein abnorm niedriges Emanationsvermögen besaß. Dieses führte naturgemäß auf die Untersuchung des Filtrats und der während des Prozesses erhaltenen Waschwässer. Es wurde gefunden, daß die Filtrate ohne Ausnahme Emanationsvermögen besaßen, obgleich sie nach ihrer Herstellungsweise frei von Thorium waren. Wurde das Filtrat zur Trockne verdampft, und wurden die Ammoniumsalze durch Glühen entfernt, so zeigte der kleine Rückstand ebenfalls Radioaktivität, und zwar in sehr viel stärkerem Maße als eine gleiche Menge von Thorerde. In der Regel betrugen diese Rückstände dem Gewicht nach ein Tausendstel der ursprünglich angewendeten Menge von Thorium-

[1] K. A. Hofmann und F. Zerban, Ber. 1903, **36**, 3, S. 3096.

salz, und sie waren mehrere hundertmal, in einigen Fällen über tausendmal aktiver wie eine gleiche Gewichtsmenge Thorerde. Die Trennung eines aktiven Bestandteiles nach dieser Methode vom Thorium ist unabhängig von der Reinheit des benutzten Salzes. Ein sehr reines Präparat, das nach sehr vielen Methoden gereinigt war, enthielt keine von den Verunreinigungen, welche in anderen Handelspräparaten gefunden worden waren. Aber seine Radioaktivität und sein Emanationsvermögen waren wenigstens ebenso groß, und die Rückstände vom Filtrat nach der Fällung mit Ammoniak waren nicht weniger aktiv als die vorher erhaltenen. Diese Rückstände sind frei von Thorium oder enthalten nur die kleinsten Spuren davon und zeigen, wenn sie wieder in Salpetersäure gelöst werden, anscheinend keine charakteristische Reaktion.

Eine Untersuchung des Durchdringungsvermögens der Strahlen von dem radioaktiven Rückstande ergab, daß die ausgesandte Strahlung in jeder Hinsicht mit der gewöhnlichen Thoriumstrahlung identisch ist. Bei einem anderen Versuche wurde die Natur der Emanation eines ungefähr ebenso aktiven thoriumfreien Rückstandes untersucht. Der Verlauf des Abfalls war nicht von dem der gewöhnlichen Thoriumemanation zu unterscheiden. Dieses bedeutet, daß Stoffe hergestellt worden sind, die „chemisch" frei von Thorium sind, und die zu einem hohen Betrage Thoriumaktivität besitzen.

Das Thoriumhydroxyd, das dem oben beschriebenen Prozeß unterworfen worden war, erwies sich als weniger als halb so radioaktiv, als das gleiche Gewicht Thoriumoxyd. So ergab es sich, daß ein für die Radioaktivität verantwortlicher Rückstand erhalten worden war, der andere chemische Eigenschaften besaß, und der wenigstens tausendmal so radioaktiv war als das Material, aus welchem er abgeschieden worden war.

W. Crookes[1] gelang die Abscheidung eines radioaktiven Bestandteiles von starker Radioaktivität und von verschiedenem chemischen Charakter aus Uraniumverbindungen, und er nannte diesen Stoff UrX. Zurzeit wird es, solange nichts Genaueres über seine eigentliche chemische Natur bekannt ist, angemessen sein, dem aktiven Bestandteil der Thoriumverbindungen entsprechend ThX zu benennen. Wie UrX, so gibt auch ThX mit irgend welchen analytischen Reagentien keine bestimmten Reak-

[1] W. Crookes, Proc. Lond. 1900, **66**, p. 409.

tionen, aber es zeigt sich in den Niederschlägen, wenn solche in seiner Lösung erzeugt werden, auch wenn die Unlöslichkeit nicht in Betracht zu ziehen wäre. Dieses stimmt mit der Annahme überein, daß sie in unmeßbarer kleiner Menge vorhanden ist und entsprechend große Aktivität besitzt. Auch die stärksten aktiven Präparate enthalten vermutlich etwas ThX, das mit zufälligen verhältnismäßig großen Beimengungen vermischt ist.

Diese Befunde erhalten Bestätigung durch Beobachtungen, die bei einer verschiedenen Trennungsmethode des ThX gemacht wurden. Es wurde versucht, Thorerde wiederholt mit Wasser zu waschen und dadurch die Radioaktivität zu beeinflussen. Dabei wurde gefunden, daß sich in dem filtrierten Waschwasser beim Konzentrieren kleine Mengen eines Niederschlages absetzen, dessen Aktivität von einer etwa tausendmal so großen Stärke als die der ursprünglichen Probe war. Bei einem Versuche schüttelten Rutherford und Soddy 290 g Thorerde lange mit neun Portionen destillierten Wassers von je zwei Litern. Das erste Waschwasser, das Thoriumsulfat als Verunreinigung enthielt, wurde verworfen, der Rest in mehreren Portionen eingedampft und jede Portion filtriert. Ein auf diese Weise erhaltener Rückstand wog 6,4 mg und entsprach hinsichtlich der Radioaktivität 11,3 g der ursprünglichen Thorerde; demnach war es nicht weniger als 1800 mal so radioaktiv. Bei der chemischen Untersuchung ergab er nach der Überführung in Sulfat die charakteristische Reaktion von Thoriumsulfat, indem dasselbe aus der Lösung in kaltem Wasser beim Erwärmen gefällt wurde. Kein anderer Bestandteil als Thorium konnte durch chemische Analyse ermittelt werden; allerdings war die zur Analyse verwendete Menge natürlich für eine exakte Untersuchung zu geringfügig. Andererseits bestätigte das Durchdringungsvermögen der Strahlung dieser Substanz die Identität mit der gewöhnlichen Thoriumstrahlung. In einem anderen Falle wurde eine geringe Menge Thorerde viele Male mit großen Mengen Wasser geschüttelt. Die Radioaktivität der Thorerde erwies sich bei dem Versuch um 20 % geringer als bei der ursprünglichen Probe.

Der Einfluß der Zeit auf die Aktivität des Thoriums und des ThX. Die bei den vorläufigen Versuchen von Rutherford und Soddy benutzten Präparate waren die Weihnachtsferien hindurch aufbewahrt worden. Bei der drei Wochen später

erfolgten Untersuchung ergab sich, daß das Thoriumhydroxyd, das damals nur etwa 36 % der normalen Aktivität besessen hatte, den gewöhnlichen Wert fast vollständig wieder erlangt hatte. Andererseits hatten die nach beiden Methoden bereiteten Rückstände ihre ursprüngliche Aktivität fast vollständig verloren. Die durch chemische Mittel bereitete Trennung hat somit keinen beständigen Charakter. Zu gleicher Zeit hatte Becquerel[1] dieselbe Erscheinung der Zu- und Abnahme am Uran beobachtet.

Nach Rutherford und Soddy ist die normale oder konstante Radioaktivität, welche dem Thorium zukommt, ein Gleichgewichtswert, bei welchem die Geschwindigkeit der Zunahme der Radioaktivität infolge der Bildung von neuer aktiver Substanz der Geschwindigkeit des Abfalls der Radioaktivität der schon gebildeten gleich geworden ist.

Chemische Eigenschaften des ThX.

Die Erscheinung, daß Thorium bei der Fällung aus reinen Salzlösungen mit Ammoniak den größten Teil seiner Radioaktivität im Filtrate hinterläßt, beweist nicht ohne weiteres, daß ein stofflicher Bestandteil, der für die Aktivität verantwortlich zu machen wäre, auf chemischem Wege getrennt worden ist. Es wäre möglich, daß der Stoff, der in Lösung bleibt und nicht Thorium ist, durch seine Berührung mit Thorium temporär radioaktiv würde, daß diese Eigenschaft durch die Operation des Fallens, Verdampfens und Glühens erhalten geblieben wäre und bei dem schließlichen Rückstand in die Erscheinung träte.

Diese Ansicht kann jedoch als ganz unhaltbar erwiesen werden; denn nach ihr müßte jedes Fällungsmittel durch das Thorium vollständig von seinen Salzlösungen gefällt werden können, aktive Rückstände, ähnlich den mit Ammoniak erhaltenen ergeben.

Wird Thoriumnitrat mit Natrium- oder Ammoniumkarbonat gefällt, so ist der Rückstand von dem Filtrat nach Verdampfen und Glühen frei von Aktivität, und das Thoriumkarbonat besitzt den normalen Wert der Aktivität.

Dasselbe ist der Fall, wenn Oxalsäure als Fällungsmittel benutzt wird. Dieses Reagens fällt sogar in sauren Lösungen

[1] Becquerel, C. r. 1901, **133**, p. 977.

horium vollständig aus (s. Bd. I, S. 300). Wird das Filtrat urch Ammoniak alkalisch gemacht, filtriert, verdampft und geglüht, so ist der erhaltene Rückstand inaktiv.

In den Fällen, daß Natriumphosphat als Fällungsmittel in er üblichen sauren Lösung benutzt wird, ist der gefällte Anteil ehr oder weniger frei von ThX. Bei Zusatz von Ammoniak is zur alkalischen Reaktion wird der gelöste Anteil des Thoriums ls Phosphat gefällt und reißt die gesamte Menge des aktiven estandteiles mit nieder, so daß der Rückstand vom Filtrat iederum inaktiv ist. Tatsächlich ist Ammoniak von denen, die arauf hin von Rutherford und Soddy untersucht wurden, das nzige zur Trennung des ThX vom Thorium geeignete Reagens.

Da UrX durch Ammoniak vollständig mit Uran zusammen efällt wird, kann es kein Zweifel sein, daß sowohl UrX wie hX unterschiedliche Arten von Materie mit bestimmten chemi- hen Eigenschaften sind. Jede Hypothese, die den Versuch acht, die Wiedererlangung der Aktivität zu erklären, muß notendig von dieser grundlegenden Erkenntnis ausgehen.

Die nicht trennbare Radioaktivität des Thoriums.

Bisher ist es noch nicht möglich gewesen, durch irgend ein ittel Thorium von der rückständigen Aktivität zu befreien. Sieht an von der Annahme ab, daß dieses eine getrennte Erscheinung , die nicht mit dem Hauptteil der Aktivität im Zusammenhang eht, so können zwei Hypothesen aufgestellt werden, die der perimentellen Prüfung zugänglich sind. Die erste Annahme re die, daß es eine zweite Art von erregter Aktivität gibt, die n ThX hervorgebracht wird, die der bekannten ähnlich ist, aber t sehr kleiner Geschwindigkeit abnimmt; diese Annahme würde e Existenz der nicht trennbaren Aktivtiät erklären. Wenn eses zutrifft, so wird es nicht möglich sein, Thorium durch emische Mittel von dieser Aktivität zu befreien, aber die fortsetzte Entfernung von ThX über eine sehr lange Zeit würde n freiwilligen Abfall bewirken.

Wenn hingegen bei der Veränderung, bei welcher ThX entht, gleichzeitig eine zweite Stoffart entsteht, d. h. wenn der rgang eine Art Zersetzung und nicht eine Polymerisation ist, nn würde die zweite Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach ch radioaktiv sein und die rückständige Aktivität verursachen.

Nach dieser Auffassung müßte der zweite Stoff ebenfalls durch chemische Hilfsmittel trennbar sein, obgleich nach dem Fehlschlagen der von Rutherford und Soddy versuchten Methoden feststeht, daß derselbe viel mehr dem Thorium ähnelt als das ThX. Aber bis er vom Thorium, welches ihn regeneriert, getrennt wird, wird seine Aktivität nicht freiwillig abnehmen. Was schon für ThX als zutreffend erwiesen worden ist, wird auch für den zweiten Bestandteil bestätigt werden, wenn man Methoden kennt, um ihn vom Thorium zu trennen.

Wie bekannt, kommt dem Uran auch eine nicht trennbare Radioaktivität zu, welche derjenigen des Thoriums außerordentlich ähnlich ist. Welche Ansicht man auch mit bezug auf die eine annimmt, so wird sie sehr wahrscheinlich auch für die andere zutreffen. Diese Betrachtung verleiht der zweiten Hypothese, daß die rückständige Aktivität von einem zweiten Stoff verursacht wird, der einem anderen Typus als Thorium angehört, gegenüber der anderen mehr Wahrscheinlichkeit.

Die Natur der Strahlen des Thoriums und des ThX.

Aus der erörterten Ansicht über Radioaktivität ergibt sich mit Notwendigkeit, daß die gesamte Radioaktivität des Thoriums weder im Charakter noch dem Betrage nach durch chemische Behandlung geändert wird. Hinsichtlich des letzteren, des Betrages der Aktivität, gibt die Intensität der ausgesandten Strahlen allein kein Maß der Aktivität. Die Absorption in der Masse des Materials muß auch in Betracht gezogen werden. Die Strahlen des Thoriumoxydes gehen von einem sehr dichten Pulver aus, diejenigen des ThX haben andererseits nur eine sehr dünne Schicht von Material zu durchdringen. Die Schwierigkeit kann in gewissem Betrage dadurch beseitigt werden, daß zum Vergleich die Radioaktivität einer dünnen Schicht eines löslichen Thoriumsalzes herangezogen wird, die man durch Verdampfen einer Lösung zur Trokne über einer großen Metallplatte gewinnt. Auf diese Weise verglichen, ähnelt die Radioaktivität des zunächst getrennten ThX fast genau derjenigen des Nitrats, aus dem es gewonnen wird, während das Hydroxyd etwa $^2/_5$ dieses Betrages zurückbehält. Die gesamte Aktivität der Produkte ist somit größer als die des ursprünglichen Salzes; aber dieses ist zu erwarten, denn es ist sicher, daß durch das Nitrat eine reichlichere

Absorption stattfindet als durch die Produkte, in die es zerlegt wird.

Ähnliche Schwierigkeiten begegnen der Beantwortung der anderen Frage, ob die Natur der Strahlen durch chemische Eingriffe beeinträchtigt wird, denn es ist experimentell festgestellt worden, daß das Durchdringungsvermögen dieser Strahlen mit der Dicke der Schicht des durchsetzten Materials abnimmt. Der Charakter der Strahlen des ThX und des Thoriums ist jedoch nach der Methode des Durchdringungsvermögens verglichen worden. Eine große Reihe von Vergleichen rechtfertigt die Ansicht, daß der Charakter der Thoriumradioaktivität durch chemische Mittel und durch die Trennung des ThX nicht verändert wird, obgleich die verschiedenen Arten unter den getrennten Produkten verschieden verteilt sind.

Wenn eine dicke Schicht Thoroxyd mit mehreren Lagen Papier bedeckt wird, so nimmt der Einfluß auf das Leitvermögen der Luft weit weniger rasch ab, als wenn eine dünne Schicht mit Papier bedeckt wird. Daraus und aus anderen Versuchen schließt Rutherford,[1] daß Thoroxyd neben den Strahlen, die die Leitfähigkeit der Luft vermehren, noch eine Substanz aussendet, emaniert, die ihrerseits radioaktiv ist. Die Strahlen werden durch Papier stark absorbiert, die Emanation durchdringt aber leicht Papier. Sie kann auch durch einen Luftstrom fortbewegt werden, wenn man diesen über das in Papier eingewickelte Präparat und dahinter durch einen Raum leitet, der sich zwischen den Polen einer Säule befindet. Es wird dann durch die mit Luftstrom fortgeführte Emanation die Luft leitend. Die Luft verliert, wenn der Luftstrom aufhört, ihre Leitfähigkeit; diese hat aber noch nach 1 Minute die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes und ist erst nach 10 Minuten eben verschwunden. Luft, die Uraniumstrahlen ausgesetzt war, verliert die Leitfähigkeit schon nach Bruchteilen einer Sekunde nach Entfernung des Uranpräparates. Die Emanation ist selbst ungeladen und wird durch ein elektrisches Feld nicht merklich beeinflußt. Sie durchdringt Baumwollbäusche und Pappkarton, aber auch dünne Metallblätter von Aluminium, Gold und Silber.

Bringt man das in Papier eingewickelte Thoroxyd zwischen

[1] E. Rutherford, Phil. Mag. **49**, p. 1—14 (Januar 1900); C. C. 1900, 1, S. 388—389. — Eine von Thoriumverbindungen ausgesandte radioaktive Substanz.

zwei Elektroden, so kann man durch einen schnellen Luftstrom die Emanation so entfernen, daß keine Leitung zwischen den Elektroden stattfindet. Wenn man zu blasen aufhört, erreicht die Leitfähigkeit der ruhigen Luft erst nach 30 Sekunden den maximalen Wert. Die Kurve der Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zeit ist der Kurve ähnlich, die das Ansteigen des Stromes in einem Stromkreis anzeigt. Die Geschwindigkeit, mit der die Emanation ausgegeben wird, ist die gleiche in Luft, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd und unabhängig von der Feuchtigkeit der Gase. Die Geschwindigkeit der Aussendung der Emanation ist anscheinend bei allen Drucken die gleiche. Da aber die Intensität der Ionisation der Gase dem Druck proportional sich ändert, ändert sich auch die Geschwindigkeit der durch die Emanation bewirkten Entladung mit dem Druck. Die Emanation geht nur von Thoriumverbindungen aus, aber von allen Präparaten aus den verschiedensten Quellen, von Thoroxyd stärker als vom Nitrat, Sulfat und Oxalat.

Die mit der Emanation erfüllte Luft bewirkt keine Nebelbildung im übersättigten Wasserdampf. Das spricht dagegen, daß sie aus feinen Staubpartikeln besteht. Es könnte auch der Dampf der Thoriumverbindungen die Ursache der Emanation sein. Auch scheinbar nicht flüchtige Verbindungen haben ja eine gewisse Dampfspannung. Die schnelle Abnahme der Wirksamkeit der Emanation könnte darauf beruhen, daß die kleine Menge in dem Dampf enthaltener Energie schnell ausgestrahlt wird. Jedenfalls wird in einem Plückerrohr der Druck durch die Emanation nicht vermehrt und das spektroskopische Bild nicht verändert. Die in einem Gase durch die Emanation gebildeten positiven Ionen haben die Fähigkeit, Radioaktivität in allen Substanzen hervorzurufen, auf welche sie fallen; sie behalten diese Fähigkeit mehrere Tage.

Die Bestimmung des Bruchteiles der durch ein magnetisches Feld ablenkbaren Strahlen des Thoriums und ThX wirft neues Licht auf die Natur der Strahlen. Das allgemeine Ergebnis ist, daß ThX sowohl ablenkbare wie nicht ablenkbare Strahlen aussendet, und dasselbe gilt für die durch ThX erregte Aktivität. Bei dem Versuch indessen, bei welchem die erregte Strahlung durch Entfernen des ThX unmittelbar nach der Bildung zum freiwilligen Verschwinden gebracht wurde, erwies sich die nach 23 Fällungen erhaltene Thoriumverbindung ganz frei von ablenkbarer Strahlung. Dieses ist eine der überraschendsten Ähnlich-

keiten zwischen den nicht trennbaren Aktivitäten des Urans und Thoriums und rechtfertigt die Frage, ob die primäre Strahlung des ThX nicht vollständig — wie die des UrX — aus Kathodenstrahlen besteht. Es gibt jedoch kein Mittel, diesen Punkt zu entscheiden infolge der sekundären Strahlung, welche immer die primäre Strahlung des ThX begleitet und welche selbst beide Arten von Strahlen enthält.

Schließlich ist zu erwähnen, daß der Anteil der ablenkbaren und nicht ablenkbaren Strahlen für verschiedene Verbindungen des Thoriums verschieden ist. Das Nitrat und geglühtes Oxyd, Verbindungen, die kaum irgend welches Emanationsvermögen besitzen, haben einen größeren Prozentsatz ablenkbarer Strahlen als Verbindungen mit großem Emanationsvermögen. Dieses bildet einen indirekten Beweis für die Richtigkeit der Auffassung, daß sich der Anteil erregter Radioaktivität einer Verbindung erhöht, wenn das Entweichen der Emanation verhindert wird.[1]

Allgemeine theoretische Betrachtungen von Rutherford und Soddy (a. a. O.).

Vor der theoretischen Interpretation der experimentellen Ergebnisse muß zunächst die allgemein angenommene Ansicht über die Natur der Radioaktivität näher beleuchtet werden. Es ist sicher begründet, daß diese Eigenschaft eine Funktion des Atoms und nicht eine solche des Moleküls ist. Uran und Thorium, als die am genauesten bekannten Fälle besitzen jene Eigenschaft, ganz unabhängig vom molekularen Zustande, das erstere auch im elementaren Zustande. Soweit sich die Radioaktivität verschiedener Verbindungen von verschiedener Dichte und verschiedenem Grade der Verteilung miteinander vergleichen läßt, scheint die Strahlung nur von der Menge des vorhandenen aktiven Elementes abzuhängen. Sie ist ganz unabhängig von der Quelle, aus der das Element stammt, oder von dem Reinigungsprozeß, welchem es unterworfen worden ist, vorausgesetzt, daß eine für die Erreichung des Gleichgewichtspunktes hinlängliche Zeit verstreicht. Die Zurückführung dieser Erscheinung auf die Gegenwart von Verunreinigungen, die mit den radioaktiven Elementen

---

[1] Ch. Baskerville und F. Kunz (Am. J. Sc. [4] 17, p. 79—80; C. C. 1904, 1, S. 499) haben die Wirkung von Radium-Baryumgemischen auf Oxyde seltener Erden zur Herstellung von dauernd leuchtenden Mischungen der letzteren mit gepulverten Mineralien studiert.

verbunden wären, ist unmöglich, selbst wenn irgendein Vorteil aus der Annahme abgeleitet werden könnte. Denn diese Verunreinigungen müssen notwendigerweise in verschiedenen von den allerverschiedensten Quellen stammenden Präparaten immer in demselben Betrage vorhanden sein, und weiterhin müssen sie nach den sorgfältigsten Reinigungsprozessen in unverändertem Betrage vorhanden sein. Dieses steht in Widerspruch zu der angenommenen Bedeutung des Begriffes „Verunreinigung".

Die hervorragendsten Bearbeiter dieses Gegenstandes vertreten alle die Ansicht, daß die Radioaktivität ein Atomphänomen ist. Mr. und Mme. Curie, die Vorkämpfer auf dem chemischen Gebiete dieser Wissenschaft, haben neuerdings[1] ihre Ansichten bekannt gegeben. Sie führen an, daß diese Idee ihrer ganzen Arbeit von Anfang an zugrunde lag, und daß sie ihre Untersuchungsmethode bestimmte.

Becquerel, der Entdecker dieser Eigenschaft am Uran, weist in seiner Mitteilung über die Wiedererlangung der Aktivität desselben Elementes, nachdem der aktive Bestandteil durch chemische Behandlung entfernt worden ist, auf die Tatsache hin, daß Uran Kathodenstrahlen aussendet. Diese sind nach der Hypothese von Crookes und J. J. Thomson materielle Teilchen, von dem tausendsten Teil der Größe des Wasserstoffatomes.

Da also Radioaktivität ein Atomphänomen und gleichzeitig von chemischen Veränderungen begleitet ist, bei welchen neue Arten von Stoffen entstehen, so müssen diese Veränderungen innerhalb der Atome erfolgen, und die radioaktiven Elemente müssen freiwillige Umwandlungen erfahren. Die bisherigen Erfahrungen, die zeigen, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion von äußeren Bedingungen nicht beeinflußt wird, läßt erkennen, daß die in Frage kommenden Veränderungen von verschiedenem Charakter sind wie irgendwelche, mit denen sich die Chemie vorher beschäftigt hat. Jedenfalls handelt es sich um Erscheinungen außerhalb der Sphäre bekannter atomistischer Kräfte. Die Radioaktivität kann daher als eine Äußerung von chemischer Veränderung von Teilchen angesehen werden, die unterhalb der Grenze der Atome stehen.

Die durch die Radioaktivität zur Wahrnehmung gebrachten Veränderungen sind, obgleich sie unwiderlegbar materieller und

---

[1] Curie, C. r. 1902, **134**, p. 85.

chemischer Natur sind, von verschiedener Größenordnung wie irgendwelche, mit denen die Chemie bisher gerechnet hat.

Die Bildung des neuen Stoffes, die mit dem Elekrometer oder auf Grund der Eigenschaft der Radioaktivität nach einigen Stunden oder sogar nach Minuten erkannt werden kann, mag begreiflicherweise geologische Zeiträume erfordern, nur zu Mengen zu führen, die mit der Wage erkennbar sind. Indessen sind die deutlich entwickelten Eigenschaften sowohl des ThX wie des UrX nicht in Übereinstimmung mit der Ansicht, daß die tatsächlich in Betracht kommenden Mengen von dieser Ordnung der Kleinheit sind. Andererseits bildet das Vorkommen radioaktiver Elemente in der Erdkruste überhaupt *a priori* ein Argument gegen die Annahme, daß der Betrag der Umsetzung irgend ein anderer als ein kleiner sei.

Die Radioaktivität besitzt somit als eine neue materielle, der exakten quantitativen Messung zugängliche Eigenschaft ein besonderes Interesse, abgesehen von den speziellen Eigenschaften und Wirkungen, welche die Strahlungen selbst ausüben. Mme. Curie, welche aus der Pechblende eine neue Substanz, das Radium, isolierte, das ausgesprochene chemische Eigenschaften und charakteristische Spektrallinien besitzt, benutzte die Eigenschaft als Hilfsmittel der chemischen Analyse. Eine genaue Parallele findet sich in Bunsens Entdeckung und Trennung von Cäsium und Rubidium mit Hilfe der Spektralanalyse.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die Radioaktivität dazu herangezogen werden kann, chemische Veränderungen von Stoffen zu verfolgen. Die stofflichen Eigenschaften, die die notwendigen Bedingungen für das Studium chemischer Umsetzungen ohne weitere Störung des reagierenden Systems erfüllen, sind nicht zahlreich. Die Hoffnung darf wohl ausgesprochen werden, daß die Radioaktivität, die eine derartige Eigenschaft besitzt, ein Mittel zum Studium von Vorgängen innerhalb der Atome liefern wird, in der gleichen Weise wie die Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes und andere Eigenschaften in der Chemie herangezogen worden sind, um den Verlauf molekularer Veränderung zu verfolgen.

Literatur.

Zusammenfassende Darstellungen über radioaktive Substanzen:

Becquerel, H., Die Radioaktivität der Materie; Rev. génér. des sciences 1902, **13**, p. 603: Nature 1901, **63**, p. 396.

einfach in reinem Zustande herstellbaren Cerverbindungen, auf Grund eigener Versuche eingehend besprochen, später sind dann zahlreiche neue Vorschläge für die verschiedenartigsten Verwendungsgebiete hinzugekommen.

Da die seltenen Erden jetzt nicht mehr ihren Namen verdienen, sondern in beliebiger Menge zugänglich geworden sind, so ist es wohl der Mühe wert, nicht nur nach Anwendungen für diese Körper zu suchen, sondern auch durch Veröffentlichung wenig versprechender oder selbst negativer Resultate das Interesse für den Gegenstand rege zu erhalten und Material für weitere Arbeit anzusammeln.

Verhältnismäßig frühzeitig war man auf die physiologischen Eigenschaften der Cersalze und deren Verwendbarkeit zu medizinischen Zwecken aufmerksam geworden. So hatte schon in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts der Gynäkologe Sir James Simpson[1] Ceroxalat als wirksames Mittel gegen vomitus gravidarum empfohlen. Wenn auch die Ansichten über den Wert dieses Präparates auseinandergingen, so wurde doch das Ceroxalat dem Arzneischatze verschiedener Länder (Pharmacopoea Am., Brit., Helv. und Nederl.) einverleibt.[2]

Fräntzel (s. Ewald), Müllerheim (priv. Mitt.) und andere Ärzte bestätigten die Wirkung bei vomitus gravidarum; auch gegen Magen- und Darmkatarrhe, Dyspepsie und Pyrosis sollen tägliche Darreichungen von 0,05—0,12 g (2—3 mal) zu empfehlen sein.[3]

„Cerium oxalicum medicinale“ enthält außer Cer alle übrigen seltenen Erden. So fand N. Orlow[4] in einem Handelspräparate 60 % Didymoxalat, worunter natürlich Lanthan und Didym zu verstehen ist, während die von C. R. Böhm[5] untersuchten Salze

[1] Vgl. Philipp, A. W. Hofmanns Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie 1875, S. 1015.

[2] Ewald, Handbuch d. allgem. u. spez. Arzneiverordnungslehre. Berlin 1898, 13. Aufl., S. 270.

[3] Ostankoff, Terapeutische Wochenschrift, 21. Juni 1896, Nr. 25; Boas, Handbuch der Ernährungstheorie und Diäthetik, Leipzig 1898, II, Abt. 1, S. 296; Oppenheim, Lehrbuch der Nervenkrankheiten, Berlin 1898, S. 145; Ewald, Therapie 1904, 10. Heft, S. 509; Basch, Archiv f. Verdauungskrankheiten von J. Boas, 1899, **5**, S. 59—61. Die Pharmacapoea Nederl. gibt sogar Maximaldosen an: 0,1 pro dosi, 0,6 pro die.

[4] N. Orlow, Pharm. Journ. **20**, S. 3; Chem. Ztg. Repert. 1898, S. 66.

[5] C. R. Böhm, Pharm. Ztg. 1902, **47**, S. 297; Z. agw. 1902, **15**, S. 372.

51 % Ce_2O_3, 24 % La_2O_3, 16 % Nd_2O_3 und 8 % Pr_2O_3, ferner merkliche Mengen Samarium und Yttererden enthielten. Diese Beimengungen fremder Erden veranlaßten Böhm[1] ein Prüfungsschema für pharmazeutische Zwecke auszuarbeiten.

Die therapeutische Anwendung des Ceroxalates wurde später auch für die Behandlung der Seekrankheit, Epilepsie, Migräne, Hysterie usw.[2] ausgedehnt, ferner wurden andere Cersalze für medizinische Zwecke empfohlen, so z. B. von J. B. Mackey[3] die Anwendung von Ceroammoncitrat (s. Bd. I, S. 123), von anderer Seite[4] Ceriumhypophosphat — Cerium hypophosphorosum — gegen Phthisis.

Versuche über die Wirkungen des Ceriums auf den tierischen Organismus hatte zum ersten Male Wolf[5] angestellt und Cersalze als nicht sehr giftig bezeichnet. Wassilieff[6] fand, daß bei subkutaner bezw. intravenöser Applikation 15—20 mg (auf Metall berechnet) für einen Frosch, 20—25 mg für ein Kaninchen genügen, um Lähmung des Herzens herbeizuführen. Als Sektionsbefund bei sofortiger makroskopischer und mikroskopischer Untersuchung gibt Kobert[7] Hyperämie und Echymosen des Darms, Nephritis und Hyperämie der Niere an. Die Resorbierbarkeit vom Magendarmkanal soll schwer sein. Auch nach Th. Bokorny[8] besitzen die Cersalze giftige Eigenschaften.

G. P. Drossbach[9] hat die Handelsprodukte der seltenen Erden auf ihre antiseptischen Eigenschaften untersucht. Das Resultat war auch ein sehr günstiges, denn Ceronitrat hindert schon in Verdünnung von 1 : 1000 jedes Bakterienwachstum. Auch bei Didym- und Lanthannitrat trat selbst bei Verdünnung von 1 : 2000 keine merkliche Koloniebildung ein. In Verdünnungen von 1 : 200 wurden die eiweißhaltigen Nährböden zum Teil koaguliert. Die

[1] C. R. Böhm, Pharm. Ztg. 1902, Nr. 75, S. 737.
[2] A. Waegner, Chem. Ind. 1904, **27**, Nr. 12; Mercks Index, 2. Aufl. 1902, S. 65.
[3] J. B. Mackay, Engl. Pat. 1275 v. 1880; Jahrb. d. chem. Technol. 1881, **27**, S. 377; Ber. 1881, **14**, 1, S. 1021; C. C. 1882, **13** (3), 607.
[4] Mercks Index 2. Aufl. 1902, S. 65.
[5] Wolf, Schweig. Jahrb. 1825. S. 112.
[6] Wassilief, Botkins klinische Wochenschrift 1883, Nr. 32—34.
[7] Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen, Stuttgart 1893, S. 304.
[8] Th. Bokorny, Chem. Ztg. 1894, S. 1739.
[9] G. P. Drossbach, D.R.P. 94739; Zentralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenk. 1897, **21**, S. 57; Mercks Bericht 1897, S. 39.

Ytteriterden stehen den Ceriterden an antiseptischer Kraft sehr nahe, während Thorium und Zirkon in dieser Richtung wesentlich schwächer wirken. Weitere Versuche über das physiologische Verhalten der seltenen Erden haben deren relative Ungiftigkeit gegenüber höheren Organismen ergeben, so daß deren therapeutischen Verwendung als Antiseptica nichts im Wege stehen dürfte.

Nach den Untersuchungen von J. Schmidt[1] muß die Überlegenheit der seltenen Erden gegenüber den bekannten Desinfizienten fraglich erscheinen.

Von den verschiedenen als Antiseptica gerühmten Salzen seien noch erwähnt: Die Nitrate des Cers, Lanthans und Didyms[2], Doppelsalze des Cers mit Wismut, wie Wismutceroxalat und Wismutcersalicylat[3], Didymsulfat (als Streupulver) und Didymchlorid[4], letzteres besonders seiner desodorierenden Wirkung wegen.

Wenn eine Autorität wie Kopp[5] (München) von einem Präparate auf Grund eigener Erfahrungen sagt, daß es ein ungiftiges und reizloses, sekretbeschränkendes und austrocknendes, antiseptisches Wundstreupulver ist, so wird man a priori von der Brauchbarkeit desselben überzeugt sein. Und dieses Präparat ist salicylsaures Didym $Di_2(C_6H_4OHCOO)_6$, welches unter dem Namen Dymal in die Therapie eingeführt worden ist und ein feines, rötlich weißes Pulver vorstellt. Auch andere Autoren[6] haben die gleichen guten Erfolge mit Dymal erzielt, so daß eine weitere Einführung seltener Erden in die Therapie zu erhoffen ist.

Die Oxyde und Superoxyde einiger seltenen Erdmetalle

---

[1] J. Schmidt, Mercks Bericht 1898, S. 52.

[2] Mercks Bericht 1897, S. 38.

[3] Merks Index, 2. Aufl. 1902, S. 52.

[4] Waegner a. a. O.; Pharm. Ztg. 1898, **43**, S. 579.

[5] Kopp, Therapeutische Monatshefte 1901, Februar Nr. 2.

[6] A. Roth, Orvosok Lapja 1901, Nr. 44 und Pester Medizinisch-chirurgische Presse 1901, Nr. 44; J. Munk, Ärztliche Zentralzeitung 1902, Nr. 13 und Orvosi Hetilap 1902, Nr. 37; ders. Pester Medizinisch-chirurgische Presse 1902, Nr. 43; F. Barbera, Revista Valenciana de Ciencias Médicas 1904, Nr. 49; J. Sellei, Monatshefte für Praktische Dermatologie 1903, Nr. 9 und Magyar Orvosok Lapja 1903, Nr. 6; A. de Diego Fernandez, El Medico Titular 1903, Nr. 22; J. Stock, Lekarsky rozhledu 1903, Nr. 5 und Therapie der Gegenwart 1903, Nr. 7; de Diego, La Medicina Practica 1904, Nr. 25; Fiore, Rassegna Sanitaria di Roma 1904, Nr. 7; E. Bass, Tierärztliche Rundschau 1904, Nr. 6 und Revue Vétérinaire de Toulouse, 1904, Nr. 4; E. Deutsch, Zentralblatt für Kinderheilkunde 1904, Nr. 5; F. Zernik, Apothekerzeitung 1904, Nr. 38.

zeichnen sich durch ihre Färbungen aus, welche Eigenschaft wiederholt zu Vorschlägen führte, derartige Produkte als Erd- oder Mineralfarben zu verwenden.

Klaproth[1] stellte schon frühzeitig (1807) in dieser Richtung Versuche an und versetzte die gewöhnlichen Schmelzflüsse mit Ceritoxyden. Die mit diesem Gemisch bemalten Porzellangegenstände kamen mit hellbrauner Farbe aus dem Ofen.

Auch J. R. Strohecker[2] wollte die von ihm angeblich aus den Hainstädter Cerittonen abgeschiedenen Ceritoxyde mit ihren wunderlichen Eigenschaften als Malfarben verwendet wissen. Leider erwiesen sich die Stroheckerschen „Cerfarben" nach den Untersuchungen Blomstrands, Müllers und Segers[3] als wertlose Gemische von Eisenoxyd, Kalk, Tonerde usw.

Ein „Verfahren zur Herstellung von Rostschutzfarben mittels der Superoxyde der Ceriterden" rührt von B. Kosmann[4] her. Nach der Patentschrift sollen die Superoxyde der Ceriterden einzeln oder in Mischungen mit Leinölfirnis, unter event. Zusatz eines Sikkatives, verrieben werden. Patentschutz genießt auch ein „Verfahren zur Darstellung von Erdfarben aus seltenen Erden" der Chem. Fabrik Rummelsburg in Neuweißensee bei Berlin[5], nach welchen insbesondere das durch Glühen von leicht zersetzbaren Praseodymverbindungen erhaltene braunschwarze Pulver (Pr_2O_4) eine Erdfarbe von vorzüglicher Deckkraft darstellen soll. Da an die Verwendung reiner Praseodymverbindungen, ihrer Kostspieligkeit halber, nicht zu denken ist, so ist die Anwendung von Oxydgemischen, wie sie sich durch eine einfache Behandlung verschiedener Mineralien (besonders Abfälle der Thoriumfabrikation) leicht erhalten lassen, vorgesehen. Je nach dem Praseodymgehalt wechselt bekanntlich die Farbe dieser Produkte zwischen rötlichbraun und schwarzbraun.

---

[1] Klaproth, Beitr. 1807, **4**, S. 149; K. W. 1807, **1**, S. 573.

[2] J. R. Strohecker, J. pr. 1886 (2) **33**, S. 134, 260 u. 483; Ber. 1886, **19**, 3, S. 133; das. S. 1099; das. S. 1368—1369; Arch. Pharm. (3) **25**, S. 775; Ch. N. **56**, p. 175; Technische Mitt. f. Malerei (Keim) 1886, Nr. 22 u. 23.

[3] Müller, Technische Mitt. f. Malerei (Keim) 1887, S. 17; C. W. Blomstrand, J. pr. 1886, **33**, S. 483—488; J. 1886, S. 407; A. Schertel, Ber. 1886, **19**, S. 1368; H. Seger, Tonindustr. Zeitg. 1886, S. 346 u. 367.

[4] B. Kosmann, D. R. P. Nr. 93 854.

[5] B. Kosmann, D. R. P. Nr. 117 665.

Eine kleine Reihe von Vorschlägen befaßt sich mit der Anwendung der Superoxyde seltener Erden zur Erzeugung von direkten Färbungen in der Gewebsfaser. Eine der Société industrielle de Mulhouse 1898 vorgelegte Preisschrift[1] wollte jedenfalls in dieser Richtung anregend wirken. Kosmann[2] will Färbungen in einfacher Weise dadurch erreichen, daß die Gewebe mit den Ceritlösungen gekocht und hierauf mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd behandelt werden. So erhält man je nach dem Cergehalt der Erden verschiedene Nuancen von Braun. In der erwähnten Patentschrift werden auch einige Modifikationen der Behandlung beschrieben, so z. B. die Behandlung mit Gerbsäure. Nach den Versuchen von A. Brylinski[3], A. Waegener und A. Müller[4] ist die Gelbfärbung mit Cersuperoxyd im Farbenton unansehnlich und wenig seifenecht.

Die Besprechung dieser Vorschläge führt uns zu den Versuchen, die sich mit der Verwendung seltener Erden als Anilinschwarz und als Metallbeizen in der Färberei beschäftigten.

Cersalze sind auch an Stelle des Kupfers und Vanadins[5] empfohlen worden und zum Schwarzfärben von R. Böttger[6] sehr empfohlen worden. Saures Cersulfat soll auf baumwollenen Garnen und Geweben unter Anwendung von salzsaurem Anilin ein intensiv dunkles Schwarz hervorbringen. Durch mehrfaches abwechselndes Eintauchen der betreffenden Garne in eine mit etwas Salzsäure versetzte salzsaure Anilinlösung, hierauf in eine Lösung von saurem Cersulfat und schließlich in eine solche von Kaliumdichromat will Böttger eine schöne schwarze Färbung erzielt haben. Hierdurch würden die Resultate Kruis[5] bestätigt werden, der das Cer-Anilinschwarz als vollständig echt bezeichnete. Zu demselben Resultate gelangte H. Bührig.[7]

---

[1] Vgl. Chem. Ztg. 1898, **22**, S. 270, 636 u. 938; Waegner, Chem. Ind. 1904, **27**, S. 12.

[2] B. Kosmann, D. R. P. Nr. 97 525.

[3] A. Brylinski, Bull. soc. ind. de Mulh. 1898, **68**.

[4] A. Waegner und A. Müller, Zeitsch. f. Farben- und Textilchemie 1903, **2**, S. 290; Jour. soc. chem. ind. 1903, p. 946.

[5] K. Kruis, Dingl. J. 1874, **212**, S. 349.

[6] Böttger, Jahrb. des physik. Vereins zu Frankfurt 1873/1874; Polyt. Zentralbl. 1875, S. 913; Musterztg. 1875, Nr. 18, S. 143; Deutsche Industrieztg. 1875, S. 158; Jahrb. d. chem. Technolog. 1875, **21**, S. 994.

[7] H. Bührig, Dingl. J. 1879, **231**, S. 77.

Ein in dieser Richtung von Witt[1] angestellter Versuch, bei dem eine aus Anilinsalz und Kaliumchlorat in üblicher Weise hergestellte Druckfarbe einerseits für sich allein, andererseits mit Zusatz von 1 % Cernatriumnitrat aufgedruckt wurde, zeigte nicht den geringsten Unterschied zwischen beiden Mischungen. Witt glaubt daher annehmen zu dürfen, daß die gegenteiligen früheren Beobachtungen auf einer durch vorhandene Verunreinigungen des angewandten Cersalzes (vielleicht Vanadin) hervorgebrachten Täuschung beruhen.

Dagegen scheint das Cer als Beize für Farbstoffe der Alizaringruppe anwendbar zu sein. Dieses ist auch insofern interessant, als hierdurch eine Analogie mit der Thonerde sich ergeben würde. Bekanntlich soll eine gute Thonerdebeize stets eine gewisse Menge Alkali enthalten. Witt hat bei seinen Versuchen diesen Umstand berücksichtigt und das Cer auf dem Gewebe in einer alkalihaltigen Form fixiert. Es gelingt dieses leicht, wenn man ein lösliches Cersalz (Natriumdoppelnitrat S. 443) in passender Weise verdickt auf ein Gewebe aufdruckt und dieses nach dem Trocknen durch siedende Sodalösung passieren läßt. Es wird dann das Cer in Form seines vollkommen unlöslichen Natriumdoppelkarbonats in den Poren des Gewebes niedergeschlagen. In dieser Weise präparierte Gewebe färben sich sehr leicht mit Farbstoffen der Alizarinreihe. Die erzielten Färbungen sind ziemlich seifenecht und stehen bezüglich der Nuance etwa in der Mitte zwischen denjenigen, welche durch Chrom und Eisen mit den gleichen Farbstoffen erzielt werden können. So gibt z. B. Alizarin ein ins Violette spielendes Bordeaux, Caerulein ein Billardgrün, Alizarinschwarz (Naphtazarin) ein mattes Dunkelblau, Galloflavin ein gelbliches Braun. Obgleich keine dieser Färbungen so auffallend ist, daß sie den Drucker veranlassen könnte, die Cererde unter seine Beizen einzureihen, so wird man doch gut tun, in Zukunft auch diejenigen Nuancen zu berücksichtigen, welche ein in diese Gruppe gehöriger Farbstoff mit Hilfe von Cererde zu erzeugen vermag. Es gelingt übrigens auch, Dampffarben mit Hilfe von Cererde herzustellen. Ein gewöhnliches Alizarindruckrot, welchem an Stelle von essigsaurer Thonerde eine Auflösung des oben erwähnten Doppelkarbonates in 40 % Essigsäure zugesetzt wird,

[1] Witt, Chem. Ind. 1896, **19**, S. 156; Jahrb. über die Fortsch. d. chem. Technol. 1896, **42**, S. 449—452.

liefert beim Aufdruck und nachherigem Dämpfen eine seifenechte Pflaumenfarbe.

Die Frage nach der Stellung des Cers im periodischen System dachte G. Matschak[1] durch eine Untersuchung der Farblacke des Cers ihrer Entscheidung näher zu bringen, zumal eine analoge Arbeit von M. Prudhomme[2] mit Berylliumsalzen ausgeführt war.

Matschak fand, daß Schafwolle beim Kochen mit Weinstein und Cersulfat (Ceritsulfate) letzteres vollständig und fest fixiert, daß aber die darauf erzielten Färbungen vor anderen bekannten keine praktischen Vorzüge besitzen. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Gefärbt mit	Blauholz	Alizarin	Cochenille	Alizarinorange
Aussehen der Färbung	In der Übersicht etwas rotstichiges Schwarz	Dunkles rotstichiges Violett	Rotviolett	Dunkles, braunstichiges Rot
Färbung nach der Säureprobe	Dunkles Chamois	Braunstichiges mattes Gelb	Rosa, fast farblos	Gelb, mit einem Stich ins Rosa

Gefärbt mit	Kreuzbeeren	Sandelholz	Alizaringelb
Aussehen der Färbung	Intensives, etwas grünstichiges Gelb	Rötliches Braun	Dunkles, grünliches Gelb
Färbung nach der Säureprobe	Fast farblos	Lichter	Sehr helles Chamois

Am säureechtesten ist der Cerlack des Sandelholzes, der bei der Säureprobe nur um etwas lichter wurde, was bei dieser starken Säureprobe nicht von Belang ist.

Was die ursprüngliche Färbung der verschiedenen Lacke anbelangt, so ergibt sich, daß die Farblacke des Cers unbedingt den Eisenlacken näher stehen als den Zinnlacken.

[1] G. Matschak, Mitt. d. Technol. Gewerbemuseum zu Wien, 1897, (2) 7, S. 232—235; Lehnes Färb. Ztg. 1898, 9, S. 55; Reimanns Färberztg., Berlin, 1897, 28, S. 447.

[2] M. Prudhomme, Bull. soc. ind. de Mulh. 1895, p. 166; Ch. N. 63, p. 193.

Im allgemeinen sind die Zinnlacke sehr hell und feurig, während die Cer- und Eisenlacke dunkel sind, und zwar besitzen die ersteren im Durchschnitt einen mehr roten, die letzteren einen mehr blauen Stich.

Würde man nach diesen praktischen Versuchen das Resultat ins Theoretische übertragen, so müßte man auf Grund der Ähnlichkeit des Cers zu Eisen bezüglich der Farblacke das Cer als Sesquioxyd betrachten.

Auch durch spätere Untersuchungen, bei welchen die verschiedenenartigsten künstlichen und natürlichen Farbstoffe in Anwendung kamen, wurden unsere Kenntnisse über die entstehenden Farblacke erweitert. So untersuchten A. Scheurer und A. Brylinski[1] Salze des Y, Ce, Zr und Th, M. W. Gandourine[2] die Sulfate des Y, Er, La, Ce, Di, Th und Zr, A. Waegner und A. Müller[3] die Nitrate bezw. Ammondoppelnitrate des Ce, La und Di, Char. Baskerville und T. B. Foust[4] die Sulfate und Acetate von La, Nd und Pr. Wenngleich Barnes[5] gelegentlich einer Untersuchung über Titanbeizen die Bemerkung macht, daß sich Cersalze als Beizmittel nicht eignen, so wird man aus den Resultaten der übrigen Beobachter schließen, daß dieses nur in bedingtem Sinne zutrifft. Immerhin dürften die seltenen Erden für Beizen eine praktische Bedeutung kaum erlangen, da unwesentlichen Vorteilen ganz erhebliche Nachteile, wie: Lichtunechtheit und außergewöhnliche Säureempfindlichkeit gegenüberstehen.[6]

Nach den Berichten von O. Schott[7] und Glinzer[8] ist es dem glastechnischen Laboratorium in Jena gelungen, die Oxyde des Cers, Didyms und Erbiums (jedenfalls Ytteritgemisch) als konstituierende Bestandteile (nicht unter 10%) in Glasflüsse einzuführen. R. Zsigmondy[9] hat ein Glas, in welchem das Calcium-

[1] A. Scheurer und A. Brylinski, Bull. soc. ind. de Mulh. 1898, **68**, p. 124 u. 131—147.

[2] M. W. Gandourine, Bull. soc. ind. de Mulh. 1898, **68**, S. 326—341.

[3] A. Waegner und A. Müller, Zeitsch. f. Farben- und Textilchemie 1903, **2**, S. 290 Journ. soc. chem. ind. 1903, p. 946.

[4] Charles Baskerville und T. B. Foust, Journ. soc. chem. ind. 1904, **23**, p. 104—105.

[5] Barnes, Journ. soc. chem. ind. **15**, p. 422.

[6] Waegner, Chem, Ind. 1904, **27**, Nr. 12.

[7] O. Schott, J. 1889, 2, **42**, S. 2685.

[8] Glinzer, Z. agw. 1894, S. 743.

[9] R. Zsigmondy, Jahresb. d. chem. Technol. 1893, **39**, S. 684.

oxyd teilweise durch Cer- und Didymoxyd vertreten war, in bezug auf seine Wärmedurchlässigkeit untersucht — dieselbe kam derjenigen der Kaligläser gleich. Eine technische Bedeutung haben derartige Gläser bisher nicht gefunden.[1]

Um gewöhnliches Glas, welches infolge eines geringen Eisengehaltes eine grünliche (Eisenoxydul) oder gelbliche (Eisenoxyd) Färbung besitzt, zu entfärben, verwendet man bekanntlich vorzugsweise die Oxyde von Mangan, Arsen und Antimon; Selenverbindungen eignen sich für bessere Glassorten als Entfärbungsmittel ebenfalls, verteuern aber wegen ihres hohen Preises die Erzeugnisse erheblich. G. P. Drossbach[2] hat durch Versuche festgestellt, daß auch Neodym- und Erbiumoxyd, welche nur wenig Cer- oder Praseodym enthalten und in technisch reiner Beschaffenheit heute einen wohlfeilen Handelsartikel bilden, zur Entfärbung von Glas vorteilhaft verwendet werden können.

Die Oxyde oder deren Salze, die beim Glühen Oxyde hinterlassen, werden entweder dem Glassatze oder der fertigen Schmelze zugesetzt.

Der Vorgang der Entfärbung ist folgender:

Neodym- und Erbiumoxyd färben das Glas rosenrot (Didym färbt es blau). Rosenrot ist die Komplementärfarbe zu dem Blaugrün der Eisenoxydulgläser. Enthält das Neodym oder Erbium, wie es technisch gewonnen wird, noch kleine Mengen Cer oder Praseodym, so wird die Farbe des weißen Glases blaß purpurrot. Dieses ist aber die Komplementärfarbe zum Hellgelb des eisenoxydhaltigen Glases.

Ist ein Glas im wesentlichen eisenoxydhaltig, so benutzt man ein Neodymsalz (z. B. das Carbonat oder Sulfat) als Entfärbungsmittel, ist es eisenoxydulhaltig, so wird stark geglühtes Neodym- oder Erbiumoxyd angewendet. Auf diese Weise soll man den Einfluß der den käuflichen Neodym- und Erbiumpräparaten anhaftenden kleinen Mengen von Cer und Praseodym umgehen.

O. N. Witt[3] hat durch Zusätze von 1—3 % Cerdioxyd schön gelbgefärbte Gläser von hoher Feuerbeständigkeit erhalten. Weitere Versuche Witts zur Verwertung solcher Cergläser als Glasur für Steingut haben zu schlechten Ergebnissen geführt, auch Versuche

[1] Waegner, Chem. Ind. 1904, **27**, Nr. 12.

[2] G. P. Drossbach, D.R.P. Nr. 103441, Kl. 32, v. 5. Nov. 1896.

[3] O. N. Witt, Chem. Ind. 1896, **19**, S. 156; Jahrb. über d. Fortschritte d. chem. Technol. 1896, **42**, S. 449.

zum Färben von Porzellanmasse mit Cerdioxyd verliefen resultatlos. Didym-, Neodym- und Erbiumoxyd färben Glasflüsse rosa bis violett, Praseodymoxyd gelb bis gelbgrün. Ein praktischer Wert kommt diesen gefärbten Gläsern nicht zu, sie bieten höchstens ein wissenschaftliches Interesse zur Beobachtung der Absorptionsbanden (s. S. 326—327).

Auf die mögliche Verwendung eines Gemenges seltener Erden zur Herstellung feuerfester Gefäße hat Nernst hingewiesen s. Waegner a. a. O.)

V. Hölbling und H. Ditz[1] benutzten die rohen Ceritoxyde in Form von Sulfaten als Kontaktsubstanz für die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure. Dem Ausbeutemaximum an Schwefelsäure soll ein ganz bestimmter Gehalt des Sulfatgemisches an Didym- bezw. Praseodymsulfat entsprechen[2], so daß man von bestimmten Mischungen ausgehen muß. Die Brauchbarkeit der seltenen Erden für diesen Zweck wurde auch von Char. Baskerville und R. O. E. Davis[3] bestätigt. In ähnlicher Weise wollen H. Ditz und B. M. Margosches[4] Chlor aus Salzsäure und Luft bezw. Sauerstoff gewinnen, indem sie das Gasgemenge über eine erhitzte, aus einem Chloridgemenge der seltenen Erden bestehende Kontaktmasse leiten. Bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen (Optimum der Temperatur: 350 bis 480° C.) sollen 75—90 % der angewendeten Salzsäure unter Chlorbildung zerlegt werden.

Von dem elektromotorischen Verhalten der Ceroxyde macht die von C. Auer v. Welsbach[5] ersonnene Konstruktion eines Akkumulators Gebrauch. Die elektromotorische Kraft dieser reversiblen Kette: Zinkamalgam (Zinksulfat—Cero-Cerisulfat) Kohle, soll diejenige des Bleiakkumulators übertreffen. Bei dem voraussichtlich geringen Nutzeffekte der Auerschen Zelle muß es aber bezweifelt werden, ob dieselbe mit dem Bleiakkumulator in erfolgreichen Wettbewerb wird treten können (s. Waegner a. a. O.). Die im Auerschen Akkumulator als Elektrolyt verwendete (rege-

---

[1] V. Hölbling und H. Ditz, D. R. P. Nr. 142144.

[2] V. Hölbling und H. Ditz, D. R. P. Nr. 149677.

[3] Char. Baskerville und R. O. E. Davis, Sitzb. d. Soc. of chem. Ind. (New York Section) am 22. April 1904; Chem. Ztg. 1904, **28**, S. 518.

[4] H. Ditz und B. M. Margosches, D. R. P. Nr. 150226.

[5] C. Auer v. Welsbach, Engl. Pat. 21566 1901; Jahrb. d. Elektroch. 1901, **8**, S. 406.

nerierbare) Ceri-Zinksulfatlösung soll sich als vorteilhafter Ersatz der Chromsäurelösung für Tauchbatterien eignen.[1] E. Rasch (D. R. P. 143 423 — bereits gelöscht) zeigte, daß man mit Hilfe von Gasketten Elektrizität erzeugen kann, wenn seltene Erden als poröse Wand verwendet werden. Nach den Versuchen von E. Baur und A. Glaessner[2], welche das elektromotorische Verhalten der Oxyde des Cers eingehend studierten, besteht keine Hoffnung, Brennstoffelemente mit wäßrigen Lösungen von Cersalzen für praktische Stromentnahme je herstellen zu können, wenn auch eine Verwendung der Ceroxyde als brauchbare Katalysatoren für Brennstoffketten mit geschmolzenen Elektrolyten keineswegs ausgeschlossen erscheint.

In neuerer Zeit hat F. Foerster[3] die Aufmerksamkeit auf das Cerisulfat als technisches Oxydationsmittel für die chemische Präparatentechnik gelenkt. Das erwähnte Salz steht hinsichtlich seiner Oxydationswirkung den Salzen der Übermangansäure kaum nach, unterscheidet sich jedoch von den letzteren vorteilhaft durch seine leichte elektrolytische Regenerierbarkeit (s. Elektrolyse als Trennungsmittel Bd. I, S. 175). W. Muthmann und Möst[4] verwenden Cersalze zu elektrolytischen Oxydationen bei der Herstellung organischer Präparate.

Die oxydierende Wirkung des Cerisulfats nützen Lumière frères und Seywetz[5] zum Abschwächen photographischer Negative aus. Die günstige Wirkung dieses Präparates wurde von Eder[6] bestätigt. Eine andere von A. u. L. Lumières[7] vorgeschlagene Anwendung der Cerisalze in der photographischen Praxis gründet sich auf die lichtempfindlichen Eigenschaften dieser Salze.

Wird ein mit Cerinitrat oder -sulfalt getränktes Papier unter einem Diapositiv dem Lichte ausgesetzt, so findet an den belichteten Stellen eine Reduktion des Cerisalzes zu Cerosalz statt. Entwickelt man jetzt diese Kopie mit gewissen Substanzen der

[1] Auer v. Welsbach, Jahrb. d. Elektrochem. 1901, **8**, S. 380.

[2] E. Baur und A. Glaessner, Zeitschr. f. Elektrochem. 1903, **9**, S. 534.

[3] F. Foerster, Vortrag a. d. V. intern. Kongreß f. angew. Chem. (1903) in Berlin; Zeitsch. f. Elektrochem. 1903, **9**, S. 634.

[4] W. Muthmann und Möst, Zeitsch. f. Elektrochem. 1903, **9**, S. 534 — bei Baur.

[5] Lumière frères und Seywetz, Bull. soc. franç. d. photogr. 1900 (2) **16**, p. 103; Chem. Ztg. Repert. 1900, S. 80; D. R. P. Nr. 123017.

[6] Eder, Photogr. Korresp. (Wien) 1900, S. 475.

[7] A. u. L. Lumière, Les propriétés photographiques des sels de cerium, Revue de photographie 1893, **4**, p. 156; Eders Jahrb. d. Photogr. 1894, S. 67; J. 1893, 1, **47**, S. 132—133; C. r. 1893, **116**, p. 574.

aromatischen Reihe (Phenol, Amidobenzoësäure u. a. m.), so werden lebhaft gefärbte Bilder erhalten. Die Lichtempfindlichkeit der mit Cerisalzen präparierten Papiere soll diejenige der mit Eisen- oder Mangansalzen[1] hergestellten weit übertreffen.

Die Darstellung der Ceritmetalle in größeren Mengen wurde erst in neuester Zeit durch Schmelzelektrolyse nach dem Verfahren von W. Muthmann, H. Hofer und L. Weiss[2] sowie Stockem[3] ermöglicht. Vorschläge, die sich auf die praktische Verwendbarkeit der Ceritmetalle beziehen, wurden bis jetzt nur von Escales gemacht, und zwar sollen die Ceritmetalle die bisher für Leuchtzwecke verwendeten Metalle Magnesium und Aluminium ersetzen und sich durch namhafte Erhöhung der Lichtwirkung auszeichnen.[4] Da die Ceritmetalle ein größeres Reduktionsvermögen als Aluminium besitzen, wollte Escales[5] sie zum Reduzieren von Metalloxyden nach Art des Goldschmidtschen Verfahrens verwendet wissen. Die Patentansprüche sowie die Patentbeschreibung enthalten aber so viel widersprechende und direkt falsche Angaben, daß dem Patent eine technische Bedeutung wohl kaum beizumessen ist.[6]

Die schwer schmelzbaren Metalle der seltenen Erden, wie z. B. Thorium, Zirkon und Yttrium wurden für die Herstellung von elektrischen Glühkörpern in Aussicht genommen,[7] auch die Carbide, besonders Zirkoncarbid, Hydrüre und Nitride sollten sich hierzu eignen,[8] und neuerdings verwendet man sogar die rohen Ceritoxyde für gefärbte Bogenlichtkohlen.[9]

---

[1] A. u. L. Lumière, Chem. Ztg. Repert. 1892, S. 180 u. 235.

[2] W. Muthmann, H. Hofer und L. Weiss, L. A. 1902, **320**, S. 231—269; das. 1904, **331**, S. 1 u. 58.

[3] Stockem, Zeitsch.f. Elektrochem. 1900, **8**, S. 744.

[4] Escales, D. R. P. Nr. 142989.

[5] Escales, D. R. P. Nr. 145820.

[6] Muthmann, L. A. 1903, **331**, S. 60—63; das Patent ist auch bereits gelöscht.

[7] Siemens & Halske, D. R. P. 133958, 135058, 135759, 137044, 140088, 140837, 146503; engl. Pat. 1902 Nr. 12161 und 12162; Carl Pieper (Kellner), D. R. P. 138468; Eberhard Sander (Elektrodongesellschaft) D. R. P. 133701, 137569, 137576, 140323, 140378, 141353; Alex. Just und Rob. Falk, D. R. P. 128925.

[8] Eberhard Sander (Elektrodongesellschaft), D. R. P. 143303, 144968, 146555, 147233, 147316; André Blondel, D. R. P. 129488; W. L. Völker, D. R. P. 130020, 130709, 130710.

[9] Gebr. Siemens & Co., D. R. P. 144463; Amer. Pat. 421469.

Obwohl in letzter Zeit die Erfindung der Nernstlampe[1] für die industrielle Verwendung der seltenen Erden einen zweiten nachhaltigen Erfolg auf dem Gebiete der Beleuchtungstechnik bedeutet, so ist hiermit noch immer keine Abhilfe für die technische Verwendung der Nebenprodukte der Thoriumfabrikation entstanden, welche doch vom wirtschaftlichen Standpunkte sehr erwünscht ist.

Zum Schlusse sollen noch einige Vorschläge Erwähnung finden, die eine Verwendung der Cerverbindungen in der analytischen Chemie bezweckten.

Sonnenschein (Bd. I, S. 91—92), dessen Angaben von L. Djurberg[2] bestätigt wurden, fand im Cerdioxyd ein vorzügliches Reagens für den qualitativen Nachweis des Strychnins und anderer Alkaloide.

J. Boussingault[3] wollte die Unlöslichkeit des Cerphosphats in Salpetersäure zur quantitativen Abscheidung des Phosphors in Stahl und Roheisen benutzen. Eine praktische Anwendung hat aber dieser Vorschlag nicht gefunden.[4]

Als Ersatz des Kaliumpermanganats in der Maßanalyse wurden Cerisalzlösungen ihrer stark oxydierenden Wirkung wegen von Lange (s. S. 150) F. L. Sonnenschein (a. a. O.) und in neuerer Zeit von A. Job[5] empfohlen. Nach Job können Cerisalzlösungen auch dort Anwendung finden, wo die Oxydation mit Kaliumpermanganat Schwierigkeiten bereitet. So läßt sich z. B. die Oxalsäure in den Oxalochloriden in salpetersaurer Lösung auch bei Gegenwart von Salzsäure bestimmen, wenn man mit einer bekannten, überschüssigen Menge von Cerinitratlösung versetzt und den Überschuß der letzteren Lösung durch Titration mit Hydroperoxydlösung zurücktitriert.

[1] Nernst, D. R. P. 104 872; W. Böhm, D. R. P. 135 166; Ed. Rasch (Elektrolytbogenlampen), D. R. P. 117 214 und 137 788; vgl. auch Rasch, „Über die Grundbedingungen einer ökonomischen Lichterzeugung unter besonderer Berücksichtigung des Nernstlichtes" i. Bayr. Indust. u. Gewerbebl. 1900; ferner O. Lummer, „Die Ziele d. Leuchttechnik" i. Elektrot. Zeitsch. 1902, **23**, S. 787—794 u. 806—815, als Sonderdruck bei Oldenburg, München, erschienen. Über weitere einschlägliche Literatur vgl. das ausführliche Literaturverzeichnis i. Böhm „Das Gasglühlicht", 1905 b. Veit & Comp., Leipzig.

[2] L. Djurberg, C. C. 1872, S. 153.

[3] J. Boussingault, An. Chim. 1877, (5) **5**, p. 178.

[4] Waegner, Chem. Ind. 1904, **27**, Nr. 12.

[5] A. Job, C. r. 1899, **128**, p. 101.

Wie wir aus der obigen Zusammenstellung gesehen haben, eignet sich besonders das Cer für eine eventuelle technische Verwendung und ohne Zweifel gehört auch dasselbe zu den interessantesten Elementen. Seine Fähigkeit, verschiedene Oxydationsstufen zu bilden und in energischerer Weise zu reagieren als die übrigen seltenen Erden, macht es wahrscheinlicher für das Ce, als für seine Begleiter, einer nützlichen Verwendung fähig zu sein. Da mit dem Aufblühen der Thorindustrie die seltenen Erden ihren Namen nicht mehr verdienen und in beliebiger Menge zugänglich geworden sind, erscheint es wünschenswert, sich mit dieser Gruppe von Körpern mehr als zuvor zu beschäftigen.

Obgleich die meisten Cersalze in Wasser löslich sind, so sind sie doch fast alle mit gewissen Eigenschaften behaftet, welche die Beantwortung der Frage, welches Cersalz sich am besten für den Handel eignet, erschweren. Cerchlorid ist sehr hygroskopisch, Cersulfat löst sich nur als Anhydrid in kaltem Wasser und scheidet sich beim Erwärmen als schwer lösliches Hydrat wieder ab; Cernitrat zersetzt sich leicht beim Erwärmen in ein basisches Salz bezw. Cerdioxyd. Ceroammonnitrat wird in der Fabrikation der Gasglühkörper verwendet und für viele Zwecke, wo es auf den Alkaligehalt nicht ankommt, dürfte ein eigentümliches Natriumdoppelnitrat Anwendung finden, welches nach den Angaben Witts[1] erhalten wird, wenn man zu einer stark salpetersauren Cerlösung Natriumnitrat hinzufügt. Die folgende Vorschrift hat sich als zweckmäßig erwiesen: 36 g Oxalat werden in 250 cbcm eines Gemisches aus gleichen Teilen Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und Wasser gelöst und so lange gekocht, bis keine roten Dämpfe entweichen. Zur Lösung gibt man portionsweise 21 g calcin. Soda, worauf beim Erkalten sich prächtige Kristalle abscheiden, die vollkommen luftbeständig sind und 23·8 % Cer enthalten.

[1] O. N. Witt, Chem. Ind. 1896, **9**, S. 156; Jahresb. über d. Fortschritte d. chem. Technol. 1896, **42**, S. 449—452.

Autorenregister.

[illegible]

Alphabetisches Sachregister.

Berichtigungen.

Seite 5, Zeile 3 v. o. statt: Chloratmospäre lies Chloratmosphäre.

„ 5, „ 10 „ „ „ : während Aluminium lies während jodsaures Aluminium.

„ 17, „ 1 „ „ „ : abschied lies abschieden.

„ 26, „ 5 „ u. „ : basische neutrale lies basische oder neutrale.

„ 36, „ 12 „ o. „ : alles Titan lies fast alles Titan, da in einer Operation alles Titan niemals hydrolytisch abgespalten wird. Auch durch Oxalsäure kann man d. s. E. niemals in einer Fällung von Titan befreien, überhaupt gelingt das Entfernen der letzten Titanspuren nur schwer (Eberhard, priv. Mitt.).

„ 39, „ 8 „ u. „ : vorkommen lies vorkommen, zu bestimmen.

„ 40, „ 1 „ o. ergänzend: Die Entfernung der Titansäure mittels Oxalsäure gelingt nicht vollständig (Eberhard, priv. Mitt.); s. oben S. 36, Zeile 12.

„ 41, „ 7 „ „ statt: ergab lies gab.

„ 42, „ 9 „ „ „ : verpflüchtigt lies verflüchtigt.

„ 42, „ 19 „ „ „ : Alkalitantatlösungen l. Alkalitantalatlösungen.

„ 54, „ 2 „ „ „ : die der lies die Oxalate der.

„ 76, „ 1 „ „ }
„ 77, „ 6 u. 10 „ „ } „ : Sonnenscheim lies Sonnenschein (Ber. 1870, **3**, S. 631; J. 1870, **23**, S. 327.

„ 104, „ 4 „ „ „ : Stromsböë lies Stromböë.

„ 128, „ 7 „ u. „ : Dimymerde lies Didymerde.

„ 146, „ 19 „ o. „ : Certetrabromid lies Certetrajodid.

„ 147, „ 15 „ „ „ : Bunseschen lies Bunsenschen.

„ 156, „ 2 „ u. „ : calorimetrische lies colorimetrische.

„ 167, „ 24 „ o. „ : verbannt lies verbrannt.

„ 251, „ 16 „ „ ergänzend: Demarçay (C. r. 1900, **131**, p. 345) bestimmte das Atomgewicht des Gadoliniums durch Analyse des Sulfatanhydrids zu 155.

„ 261, „ 20 „ „ statt: Im Atomgewicht wurde berechnet: lies Das Atomgewicht wurde bestimmt:

„ 268, „ 11 „ „ „ : Bietz lies Biltz.

„ 303, „ 4 „ „ ergänzend: In neuester Zeit hat Waegner (Z. an. 1904, **42**, S. 122 u. f.) das Reflexionsspektrum des Neodymoxydes untersucht; charakteristisch sollen die folgenden Banden sein: λ 618,7, 614,4, 609,4 — starke Linien von annähernd gleicher Intensität, und λ 601,0, 596,4 sehr intensiv, jedoch weniger scharf. Vgl. auch Becquerel (C. r. 1887, **104**, p. 777 u. 1691; An. Chim. 1888 (6), **14**, p. 257), sowie Flammenspektren S. 365 u. f.

„ 305, „ 15 „ u. statt: Fraktion lies Funktion.

„ 310, „ 6 „ o. ergänzend: Purvis (Cambr. Phil. Soc. 1903, **12**, 3, p. 202—205; C. C. 1903, 2, S. 1394) verwendete in neuester Zeit auch die quant. Spektralanalyse für die Bestimmung von Er und Di.

„ 328, „ 5 „ u. statt: außen lies Auers.

„ 328, „ 9 „ „ „ : äußersten lies Auerschen.

„ 333, „ 12 „ „ „ : äußersten lies Auerschen.

„ 342, „ 1 „ o. „ : dargestellt lies ausgeführt.





